



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11329116 A

(43) Date of publication of application: 30.11.99

(51) Int. Cl.

**H01B 13/00**  
**C23C 16/44**  
**C23C 16/52**  
**H01B 12/06**

(21) Application number: 10130829

(22) Date of filing: 13.05.98

(71) Applicant: FUJIKURA LTD CHUBU  
ELECTRIC POWER CO INC(72) Inventor: ONABE KAZUNORI  
SADAKATA NOBUYUKI  
SAITO TAKASHI  
NAGAYA SHIGEO(54) MANUFACTURE AND MANUFACTURING DEVICE  
FOR OXIDE SUPERCONDUCTOR

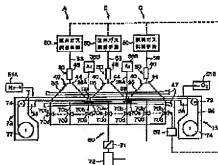
reaction generating chamber is made independent atmosphere by a shielding gas supplying means 38 for production. According to this, an excellent oxide superconductor can be efficiently manufactured.

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the forming speed of a thin film and the thickness thereof, improve the supplying state of reaction gas and improve the uniformity by partitioning a base material inlet part, reaction generating chambers and a base material outlet part by bulkheads, providing a boundary chamber between reaction generating chambers, providing a feed gas supplying means every reaction generating chamber, connecting a shielding gas supplying means to the boundary chamber so that the flowing state of the gas is controllable.

**SOLUTION:** A reactor performs a CVD reaction for reacting a feed gas with the surface of a moving tape-like base material T to accumulate a thin film thereon. The reactor is provided with feed gas supplying means 50, reactor internal gas exhausting means, and control means for controlling them. A reaction generating chamber is provided serially in the moving direction of the base material in a plurality of stages. Each feed gas supplying means 50 is provided with a gas mixer 46 for mixing the feed gas with oxygen gas, so that the oxygen partial pressure in the feed gas to be supplied to each reaction generating chamber is independently controllable by the control means. Each

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(16) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329116

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 13/00

5 6 5

H 0 1 B 13/00

5 6 5 D

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

D

16/52

16/52

H 0 1 B 12/06

Z A A

H 0 1 B 12/06

Z A A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平10-130829

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月13日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71) 出願人 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市中区東新町1番地

(72) 発明者 尾崎 和憲

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

(72) 発明者 定方 伸行

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

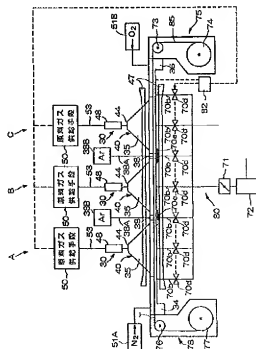
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体の製造装置および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化物超電導薄膜の形成速度と形成される酸化物超電導薄膜の膜厚との向上と、反応ガスの供給状態の改善を図り、厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成し、超電導特性の優れた酸化物超電導体を効率良く製造する。

【解決手段】 酸化物超電導体の原料ガスを移動中のテープ状の基材表面に化学反応させて酸化物超電導薄膜を堆積させる CVD 反応を行うリアクタと、該リアクタに原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、上記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段と、これらを制御する制御手段とが備えられてなる酸化物超電導体の製造装置において、複数の反応生成室を直列に並べ、その間に遮断ガスの供給される境界室を設けて各反応生成室の反応条件を独立に制御し、ガスミキサによりガスの混合状態を均一にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体の原料ガスを移動中のテープ状の基材表面に化学反応させて酸化物超電導薄膜を堆積させるCVD反応を行うリアクタと、該リアクタに原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、上記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段と、これらを制御する制御手段とが備えられてなる酸化物超電導体の製造装置において、

前記リアクタは、基材導入部と反応生成室と基材導出部とにそれぞれ隔壁を介して区画され、該反応生成室が10 テープ状の基材の移動方向に直列に複数設けられて、これら反応生成室の間に境界室が設けられ、各隔壁に基材通過孔が形成され、前記リアクタの内部に基材導入部と反応生成室と境界室と基材導出部とを通過する基材搬送領域が形成されるとともに、前記原料ガス供給手段が、原料ガス供給源と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給手段とを具備して、リアクタの各反応生成室ごとに設けられ、

前記境界室には、両側の反応生成室どうしを遮断するための遮断ガスを供給する遮断ガス供給手段が接続され、前記制御手段により前記リアクタ内のガスの流れ状態を制御可能な構成とされることを特徴とする酸化物超電導体の製造装置。

【請求項2】 前記原料ガス供給手段には、リアクタの直上流側に設けられ原料ガスと酸素ガスを混合するガスマキサを具備するものとされることを特徴とする請求項1記載の酸化物超電導体の製造装置。

【請求項3】 各原料ガス供給手段が制御手段により独立に制御可能とされて、各反応生成室に供給される原料ガス中の酸素分圧が独立に制御可能とされることを特徴とする請求項1記載の酸化物超電導体の製造装置。

【請求項4】 請求項1記載の製造装置を用いて酸化物超電導体を製造するに際し、遮断ガス供給手段により、境界室に両側の反応生成室どうしを遮断するための遮断ガスを供給し、各反応生成室を独立した雰囲気として製造することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項5】 各原料ガス供給手段が制御手段により独立に制御可能とされて、各反応生成室に供給される原料ガス中の酸素分圧が独立に制御可能とされることを特徴とする請求項4記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項6】 テープ状の基材の移動方向上流の反応生成室の酸素分圧よりも、テープ状の基材の移動方向下流の反応生成室の酸素分圧が高く設定されることを特徴とする請求項5記載の酸化物超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導体の製造装置および製造方法に係り、基材上に薄膜を形成するCVD反応装置を利用した酸化物超電導体の製造装

置とそれを用いた酸化物超電導体の製造方法に用いて好適な技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、電力ケーブル、マグネット、エネルギー貯蔵、発電機、医療機器、電流リード等には、酸化物超電導薄膜が利用されており、その製造においては、化学気相堆積法(CVD法)が利用されている。このCVD法は、スパッタなどの物理的気相堆積法(PVD法)や真空蒸着等の気相法に比べて、基材形状の制約が少なく、大面積の基材に高速で薄膜形成が可能な手法として広く知られている。ところが、このCVD法においては、原料ガスの仕込み組成や供給速度、キャリアガスの種類や反応ガスの供給量、あるいは、反応リアクタの構造に起因する成膜室でのガスの流れの制御など、他の成膜法には見られない独特の制御パラメータを数多く有しているがために、CVD法を用いて良質な薄膜形成を行うための条件の最適化が難しいという欠点を有している。

【0003】一般にこの種のCVD反応装置は、反応生成室を構成するリアクタと、このリアクタの内部に設けられた基材と、このリアクタの内部を所望の温度に加熱する加熱装置と、このリアクタに反応生成用の原料ガスを供給する原料ガス供給装置と、リアクタ内部で反応した後のガスを排気する排気装置を主体として構成されている。そして、この構成のCVD反応装置を用いて基材上に目的の薄膜を形成するには、リアクタの内部を減圧雰囲気とするとともに所望の温度に加熱し、原料ガス供給装置から目的の薄膜に応じた原料ガスをリアクタの内部に導入し、リアクタの内部で原料ガスを分解反応させて反応生成物を基材上に積層し、反応後のガスを排気装置で排出することで行っている。また、このような構成のCVD反応装置を用いてチップ状の基材の表面に均一な特性と厚さを有する薄膜を形成する場合、チップ状の基材を平面運動させながら成膜する方法が一般に採用されており、例えば、図13に示すように複数枚のチップ状の基材1を、リアクタ(図示略)内に設けられた円盤状の基材ホルダ2上にこれの円周に沿って並べ、基材ホルダ2の中心軸Cを回転軸として回転させながら成膜したり、あるいは図14に示すようにチップ状の基材1を縦方向( $X_1-X_2$ 間)や横方向( $Y_1-Y_2$ 間)にトラバースさせたり、またはチップ状の基材1を偏心回転させながら成膜する方法が採られる。なお、図13ないし図14中、符号3は原料ガス供給ノズルであり、4はこのノズル3から供給された原料ガス4である。

【0004】ところが、図13に示したような複数枚のチップ状の基材1を並べた基材ホルダ2を回転させる方法は大量生産に適しているが、回転軸Cに対して同心円状に膜厚分布が発生し易いため、形成された薄膜の膜厚の分布が均一でなく、超電導特性にバラツキが生じてしまう。また、図14に示したようなチップ状の基材1を

縦横にトラバースしたり、偏心回転させる方法は、厚みが均一な薄膜が得られるが、成膜装置が大型になってしまいうえ、生産効率が悪いという問題がある。また、CVD反応装置を用いてテープ状の基材上に酸化物超電導薄膜を堆積させて長尺の酸化物超電導体を製造する場合には、リアクタ内にテープ状の基材を一方に送り出すとともに巻取りながら薄膜を成膜する必要があるため、上述のような基材を平面運動させながら成膜する方法を適用することができなかった。

【0005】そこで、従来は図15ないし図16に示すようなCVD反応装置10を用いて長尺の酸化物超電導体を製造していた。このCVD反応装置10は、筒型のリアクタ11を有し、該リアクタ11は隔壁12、13によって基材導入部14と反応生成室15と基材導出部16に区画されている。上記隔壁12、13の下部中央には、テープ状の基材18が通過可能な通過孔19がそれぞれ形成されている。上記反応生成室15には、ガス拡散部20が取り付けられている。このガス拡散部20には、スリットノズル20aを先端に有する供給管20bが接続されており、供給管20bから原料ガスや酸素がガス拡散部20を経て反応生成室15内に供給できるようになっている。また、リアクタ11内の反応生成室15の下方には、該リアクタ11内に通されたテープ状の基材18の長さ方向に沿って排気室17が設けられている。この排気室17の上部には、リアクタ11内に通されたテープ状の基材18の長さ方向に沿って細長い長方形のガス排気口21a、21bがそれぞれ形成されている。また、上記排気室17の下部には2本の排気管23の一端がそれぞれ接続されており、一方、これら2本の排気管23の他端は真空ポンプ（図示略）に接続されている。上記2本の排気管23の排気口23aは、リアクタ11内に通されたテープ状の基材18の長さ方向に沿って設けられている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のCVD反応装置10においては、長尺の酸化物超電導体を製造する際、スリットノズル20aから導入された原料ガスが反応生成室15内でテープ状の基材18上に薄膜を形成後、導入されたテープ状の基材18の長さ方向に沿って設けられた排気口23a、23bから未反応のガス（残ガス）がCVD反応装置10外に排出されるようになっていたため、テープ状の基材18の長さ方向に對し厚さや組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成できる。しかし、反応生成室15内でテープ状の基材18上に形成される酸化物超電導薄膜の膜厚が、反応生成室15に供給される反応ガスの量によって規定されており、供給される原料ガスの量が反応生成室15の形状や大きさによって規定されるため、多量の原料ガスを導入することが困難であった。そのため、形成される酸化物超電導薄膜の膜厚や酸化物超電導薄膜の形成速度にも限界が生じてしま

い、得られる酸化物超電導体における、例えば臨界電流と臨界電流密度といった超電導特性に不満があった。また、スリットノズル20aから導入される原料ガスの供給状態を制御できないため、酸化物超電導薄膜の厚さの分布や組成にバラツキが生じ、これによって例えばテープ状の基材18の幅方向に對し臨界電流密度にバラツキが生じてしまうため、得られる酸化物超電導体の超電導特性に不満があった。

【0007】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成しようとするものである。

- ①酸化物超電導薄膜の形成速度の向上を図ること。
- ②形成される酸化物超電導薄膜の膜厚の向上を図ること。
- ③反応ガスの供給状態の改善を図ること。
- ④厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成すること。
- ⑤超電導特性の優れた酸化物超電導体を効率良く製造すること。

#### 【0008】

- 20 【課題を解決するための手段】本発明は、酸化物超電導体の原料ガスを移動中のテープ状の基材表面に化学反応させて酸化物超電導薄膜を堆積させるCVD反応を行うリアクタと、該リアクタに原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、上記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段と、これらを制御する制御手段とが備えられてなる酸化物超電導体の製造装置において、前記リアクタは、基材導入部と反応生成室と基材導出部とによって隔壁を介して区画され、該反応生成室がテープ状の基材の移動方向に直列に複数設けられて、これら反応生成室の間に境界室が設けられ、各隔壁に基材通過孔が形成され、前記リアクタの内部に基材導入部と反応生成室と境界室と基材導出部とを通過する基材搬送領域が形成されるとともに、前記原料ガス供給手段が、原料ガス供給源と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給手段と、リアクタの直上流側に設けられ原料ガスと酸素ガスを混合するガスキヤと、リアクタの各反応生成室の側にガスキヤに接続されて設けられたガス拡散部とを具備して構成され、ガスキヤが、ガスの流通する流路の内部にその全周に亘って複数設けられガスを混合するための突出部と、該ガスキヤの内部を加熱するための加熱手段とを有し、前記ガス排気手段が、前記ガス拡散部形成側と反対側に前記基材搬送領域の両側に位置して設けられたガス排気孔とこのガス排気孔に接続されたガス排気装置とを具備して構成され、前記ガス拡散部と前記ガス排気孔が基材搬送領域を挟んで対向され、前記境界室には、両側の反応生成室どうしを遮断するための遮断ガスを供給する遮断ガス供給手段が遮断ガス出口部を介して接続され、遮断ガスとしてアルゴンガスが選択され、前記ガス排気手段の排気孔が、前記リアクタ内で移動中のテープ状の基材の長さ方向及び幅方向に沿ってそれぞれ一箇

所以上設けられるとともに、前記遮断ガス噴出部と対向する位置に反応生成室と境界室とを区画する隔壁に亘って設けられ、前記ガス排気手段に各排気孔から排出されるガスの排気量を調整する流量調整機構が設けられて、前記制御手段により前記リアクタ内を移動中のテープ状の基材の長さ方向及び幅方向へのガスの流れ状態を制御可能な構成とされ、各原料ガス供給手段が制御手段により独立に制御可能とされて、各反応生成室に供給される原料ガス中の酸素分圧が独立に制御可能とされ、かつ、テープ状の基材の移動方向上流の反応生成室の酸素分圧よりも、テープ状の基材の移動方向下流の反応生成室の酸素分圧が高く設定されることで特徴とする酸化物超電導体の製造装置を上記課題の解決手段とした。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る酸化物超電導体の製造装置および製造方法の第1実施形態を、図面に基いて説明する。

【0010】図1は本発明に係る酸化物超電導体の製造装置の一例を示すもので、この例の製造装置には、略同等の構造を有する3つのCVDユニットA、B、Cが組み込まれ、各CVDユニットA、B、Cには、図2ないし図7に詳細構造を示すようなCVD反応装置3が組み込まれ、このCVD反応装置3内においてテープ状の基材に酸化物超電導薄膜が形成されるようになっている。この例の製造装置で用いられる図2ないし図7に示すCVD反応装置3は、横長の両端を閉じた筒型の石英製のリアクタ31を有し、このリアクタ31は、隔壁32、33によって図2の左側から順に基材導入部34と反応生成室35と基材導出部36に区画されているとともに、隔壁37によって、反応生成室35、35が3分割されて、それぞれが前述のCVDユニットA、B、Cの一部分を構成するとともに、この反応生成室35、35の間には、境界室38が区画されている。なお、リアクタ31を構成する材料は、石英に限らずステンレス鋼などの耐食性に優れた金属であっても良い。

【0011】上記図1に示す3、33、37の下部中央には、図2ないし図4に示すように、長尺のテープ状の基材Tが通過可能な通過孔39がそれぞれ形成されていて、リアクタ31の内部には、その中心部を横切る形で基材搬送領域Rが形成されている。さらに、基材導入部34にはテープ状の基材Tを導入するための導入孔が形成されるとともに、基材導出部36には基材Tを導出するための導出孔が形成され、導入孔と導出孔の間縁部には、基材Tを通過させている状態で各孔の間隙を閉じて基材導入部34と基材導出部36を気密状態に保持する封止機構（図示略）が設けられている。

【0012】上記各反応生成室35の天井部には、図2に示すように角錐台型のガス拡散部4が取り付けられている。このガス拡散部40は、リアクタ31の長手方向に沿って配置された台形型の隔壁41、41と、これ

ら側壁41、41を相互に接続する前面壁42および後面壁43と、天井壁44とからなるガス拡散部材45を主体として構成され、更に天井壁44に接続された供給管53を具備して構成されている。また、供給管53の先端部には、スリットノズル53aが設けられている。なおまた、ガス拡散部材45の底面は、長方形の開口部46とされ、この開口部46を介してガス拡散部材45が反応生成室35に連通されている。

【0013】上記境界室38の天井部には、遮断ガス供給手段38Bが供給管38Aを介して接続され、遮断ガス供給手段38Bが、境界室の38の両側の反応生成室35、35どうしを遮断するための遮断ガスを供給し、前記供給管38Aの接続部分が、遮断ガス噴出部38aを介して接続され、遮断ガスとしてたとえアルゴンガスが選択される。

【0014】一方、各反応生成室35および境界室38の下方には、図4に示すように上記基材搬送領域Rの長さ方向に沿って各反応生成室35および境界室38を貫通するように排気室70が設けられている。この排気室70の上部には図2、図4に示すように基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に沿って細長い長方形のガス排気孔70a、70aが各反応生成室35および境界室38を貫通するようにそれぞれ形成されており、このガス排気孔70a、70aは、図3、図4に示すように、隔壁32、33、37の基材搬送領域Rの両側下端部が貫通状態とされている。また、排気室70の下部には複数本（図面では10本）の排気管70bの一端がそれぞれ接続されており、一方、これら複数本の排気管70bの他端は真空ポンプ71を備えた圧力調整装置72に接続されている。また、図4ないし図5に示すようにこれら複数本の排気管70bのうちの複数本（図面では4本）の排気管70bの排気口70c、70cは、基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に沿って設けられており、排気口70cは排気室70における基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向の隔壁32の上流および隔壁33の下流側に位置され、排気口70cは境界室38の両側の隔壁37、37に亘って位置するように基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に延長されている。

また、上記複数本の排気管70bのうち残り（図面では6本）の排気管70bの排気口70fは、基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの幅方向に沿って設けられている。上記複数本の排気管70bには、上記ガスの排気量を調整するためのバルブ（流量調整機構）70dがそれぞれ設けられている。従って、ガス排気孔70a、70aが形成された排気室70と、排気口70c、70c、70fを有する複数本の排気管70bと、圧力調整装置72によってガス排気機構80が構成される。このような構成のガス排気機構80は、CVD反応装置30の内部

7

の原料ガスや酸素ガスや不活性ガス、および遮断ガスなどのガスをガスパイプ70a、70aから排気室70、排気口70c、70e、70f、排気管70bを経て排気できるようにしている。

【0015】上記CVD反応装置30の外壁には、図1に示すように、基材導入部34の反応生成室35側の部分から基材導出部36の反応生成室35側の部分までを覆う加熱ヒータ47が設けられる。図1に示す例では、3つの反応生成室35に亘って連続状態の加熱ヒータ47としたが、該加熱ヒータ47を、各反応生成室35に対して独立の構造とすることも可能である。さらに、上記CVD反応装置30の外壁には、基材導入部34が不活性ガス供給源51Aに、また、基材導出部36が酸素ガス供給源51Bにそれぞれ接続されている。また、ガス拡散部40の天井部44に接続された供給管53は、図1、図6に示すように、後述のガスミキサ48を介して、後述する原料ガス供給手段50の原料ガスの気化器（原料ガスの供給部）55に接続されている。原料ガス供給手段50においては、さらに、供給管53におけるガスミキサ48の上流部分には、酸素ガスの流量調整機構54を介して酸素ガス供給源52が分岐して接続され、供給管53に酸素ガスを供給できるように構成されている。この際、ガスミキサ48および酸素ガス供給源52は、供給管53のできるだけ下流に接続されることが望ましい。

【0016】上記原料ガス供給手段50において、原料ガスの気化器55は、球状の胴部55aと円筒状の頭部55bを具備して構成され、胴部55aと頭部55bは隔壁56により区画されとともに、胴部55aと頭部55bは、上記隔壁56を貫通して設けられた針状のニードル管57により連通されている。また、この頭部55bの中には原料溶液タンク60から供給管61を介して原料溶液が供給されるようになっていて、頭部55b内の原料溶液は上記ニードル管57の上端部近傍まで満たされたとともに、上記ニードル管57の上端部は傾斜切断されており、上記原料溶液がこの傾斜された切断部分から液滴状になって胴部55a側に供給されるようになっている。なお、図5において符号62は気化器55の頭部55bに接続された流量計、63は流量計62に接続された調整ガスタンク、64はArガス供給源65に接続された流量調整器をそれぞれ示している。

【0017】さらに、CVD反応装置30の基材導出部36の側方側には、CVD反応装置30内の基材搬送領域Rを通過するテープ状の基材38を巻き取るためのテンションドラム73と巻取ドラム74とからなる基材搬送機構75が設けられている。また、基材導入部34の側方側には、テープ状の基材38をCVD反応装置30に供給するためのテンションドラム76と送出ドラム77とからなる基材搬送機構76が設けられている。

【0018】ガスミキサ48は、図7に示すように、石

8

英からなる供給管53と略同径の管体とされ、該ガスミキサ48が、ガスの流通する流路の内側にその全周に亘って原料ガスおよび酸素ガス等のガスを混合するための突出部48aを複数有し、また、ガスミキサ48の周囲には、該ガスミキサ48の内壁を加熱するための加熱手段としての加熱ヒータ48bが付設されている。この突出部48aは、図7(a)に示すように、矢印Gで示すガス流れ方向に対して、上流から下流に向けて湾曲した状態で管内壁に固定される平板形状とされるか、または、図7(b)に示すように、矢印Gで示すガス流れ方向に対して、流線型とされるいわゆるドロップ形状とすることが可能である。なお、ガスミキサ48を構成する材料は、石英に限らずステンレス鋼(SUS304)、インコネル、ハステロイなどの原料ガス等との反応性の低い材質であっても良い。

【0019】また、リアクタ31の基材搬送領域R内には原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れを測定する流量計（図示略）が取り付けられ、さらに流量計および上記バルブ70dに制御手段82が電気的に接続されている。この制御手段82は、上記流量計の計測結果に基づいて各バルブ70dを調整し、リアクタ31内を移動中のテープ状の基材38の長さ方向及び幅方向への原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れ状態を制御できるとともに、遮断ガス供給手段38Bに接続され、該境界室38に供給される遮断ガスの流れ状態を制御できるようにしている。さらに、上記制御手段82は酸素ガス流量調整機構54に電気的に接続されることがより、上記基材搬送領域R内の流量計の計測結果に基づいて酸素ガス流量調整機構54を自動調整し、供給管53を介してCVD反応装置30へ送る酸素ガス量を調整できるようにしている。この原料ガス供給手段50においては、CVDユニットA、B、Cごとに独立して原料ガス、酸素ガス等のガス量および流れ状態を制御できることがことが好ましい。

【0020】次に上記のように構成されたCVD反応装置30を備えたCVDユニットA、B、Cを有する酸化物超電導体の製造装置を用いてテープ状の基材38上に酸化物超電導薄膜を形成し、酸化物超電導体を製造する場合について説明する。

【0021】図1に示す製造装置を用いて酸化物超電導体を製造するには、まず、テープ状の基材Tと原料溶液を用意する。この基材Tは、長尺のものを用いることができるが、特に、熱膨張係数の低い耐熱性の金属テープの上面にセラミックス製の中間層を被覆したものが好ましい。上記耐熱性の金属テープの構成材料としては、銀、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイ(C276)などの金属材料や合金が好ましい。また、上記金属テープ以外では、各種ガラステープあるいはマイカテープなどの各種セラミックスなどからなるテープを用いても良い。次に、上記中間層を構成する材料は、熱膨張

係数が金属よりも酸化物超電導体の熱膨張係数に近い、 $YSZ$ （イットリウム安定化ジルコニア）、 $SrTiO_3$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $ZrO_2$ などのセラミックスが好ましく、これらの中でもできる限り結晶配向性の整ったものを用いることが好ましい。

【0022】次に酸化物超電導体をCVD反応により生成させるための原料溶液は、酸化物超電導体を構成する各元素の金属錯体を溶媒中に分散させたものが好ましい。具体的には、 $Y(Ba)_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成で広く知られるY系の酸化物超電導体薄膜を形成する場合は、Ba-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン-ビス-1,10-フェナントリン( $Ba(thd)_2(phe n)_2$ )と、 $Y(thd)_3$ と、 $Cu(thd)_2$ などを使用することができ、他にはY-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオンナート( $Y(DPM)_3$ )と、 $Ba(DPM)_2$ と、 $Cu(DPM)_2$ などを用いることができる。

【0023】なお、酸化物超電導薄膜には、Y系の他に、 $La$ 系、 $Ba$ 系、 $CuO$ の組成で代表されるLa系、 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2}$ （ $n$ は自然数）の組成で代表されるBi系、 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2}$ （ $n$ は自然数）の組成で代表されるTl系のものなど多種類の超電導薄膜が知られているので、目的の組成に応じた金属錯塩を用いてCVD法を実施すれば良い。ここで例えば、Y系以外の酸化物超電導体製造を製造する場合には、必要な組成系に応じて、トリフェニルピリマス（ $IPPI$ ）、ビス（ジビロイメタナト）ストロンチウム（ $ISr$ ）、ビス（ジビロイメタナト）カルシウム（ $ICa$ ）、ビス（ジビロイメタナト）ランタン（ $ILa$ ）、などの金属錯塩を適宜用いてそれぞれの系の酸化物超電導薄膜の製造に供することができる。

【0024】上記のようなテープ状の基材Tを用意したならば、これを酸化物超電導体の製造装置内の基材搬送領域Rに基材搬送機構78により基材導入部34から所定の移動速度で送り込むとともに、基材搬送機構68の巻取ドラム74で巻取り、更に反応生成室35内の基材Tを加熱ヒータ47で所定の温度に加熱するとともに、加熱ヒータ48によりガスミキサ8を所定の温度に加熱する。なお、基材Tを送り込む前に、不活性ガス供給源51Aから不活性ガスをパージガスとしてCVD反応装置30内に送り込むとともに、境界室38内に遮断ガス噴出部38aを介して遮断ガスを送り込み、同時にCVD反応装置30の内部のガスを圧力調整装置72でガス排気70a、70aから排気70、排気70c、70e、70f、排気管70bを経て抜くことでCVD反応装置30内の空気等の不活性ガスを排除して内部を洗浄しておくことが好ましい。

【0025】基材TをCVD反応装置30内に送り込んだならば、酸素ガス供給源51BからCVD反応装置3

0の内部に酸素ガスを送り、さらに各原料ガス供給手段50において原料溶液タンク60から原料溶液を気化器55の胴部55bに送るとともに、調整タンク63からキャリアガスとしてArガスを気化器55の胴部55bに送る。同時にCVD反応装置30の内部のガスを圧力調整装置72でガス排気70a、70aから排気70、排気70c、排気管70bを経て排気する。これにより気化器55の胴部55b内の圧力と胴部55aの圧力に差異を生じさせ、この気圧差により胴部55b内の原料溶液をニードル管57先端部からニードル管57の内部側に引き込むことができ、これにより原料溶液を液滴状に変換することができる。

【0026】そして、以上の操作により液滴状の原料をキャリアガス中に含ませた原料ガスを生成させることができ、この原料ガスを気化器55の胴部55aから供給管53を介してガス拡散部40に供給する。また、これと同時に酸素ガス供給手段52から酸素ガスを供給して原料ガス中に酸素を混合する操作も行う。この際、上述の原料ガスと酸素ガスは、供給管53の途中のガスミキサ48内部において、その突起部48aによって攪拌されて均一に混合した状態とされとともに、直ちに供給管53先端部のスリットノズル53aから、ガス拡散部40に噴出される。

【0027】次に、CVD反応装置30の内部においては、供給管53の出口部分からガス拡散部40に出た原料ガスが、ガス拡散部40の前面壁42と後面壁43に沿って拡散しながら反応生成室35内部に移動し、反応生成室35の内部を通り、次いで基材Tを上下に横切るように移動してガス排気70a、70aに引き込まれるように移動させることにより、加熱された基材38の上

面側で原料ガスを反応させて反応生成物を堆積させる。ここで基材T上に反応生成物を堆積させるときに、制御手段82により、ガス排気機構80に設けられた圧力調整装置72でガス排気70a、70aから排気70、排気70c、70e、70f、排気管70bを経て排気するとともに各バルブ70dを調整して各排気管70b内のガス流れを調整することにより、基材搬送領域Rを移動中のテープ状の基材Tの長さ方向及び幅方向への原料ガスの流れ状態を制御しながらCVD反応を行う。同時に、遮断ガス供給手段38Bにより境界室38に遮断ガスを供給して、ガス排気70a、70aから排気70、排気70c、70e、70f、排気管70bを経て排気することにより反応生成室35、35どうしの反応ガスの流通を遮断して反応生成室35内における酸素分圧等のガス状態の独立を維持する。また、CVD反応装置30内で反応が進行する間に、基材搬送領域Rを移動中のテープ状の基材Tの長さ方向及び幅方向への原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れ状態が変化して酸化物超電導薄膜に悪影響を与える恐れがあることがあるので、リアクタ31の基材搬送領域R内に設けられた流量

計でガスの流量変化を測定し、この測定結果に基づいて制御手段82により各バルブ70dや酸素ガス供給手段52から供給する酸素ガス量を調整し、ガス流れ状態が常に好ましい流れ状態になるよう制御し、これによってテーパー状の基材Tの長さ方向および幅方向に対し厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を常に形成することができ。

【0028】また、CVD反応装置30内で反応が進行する間に、反応生成室35の内部などにおいて堆積物が増加し、この堆積物が加熱により分解反応を起こしてガスを放出すると、反応生成室35内の酸素ガス分圧が目的的分圧と異なるようになることがある。このような場合は、排気管70bを介して排出される排気ガス中の酸素濃度が変わるので、この濃度変化を排気管70bの途中に設けられた酸素濃度計測装置（図示略）で検出し、酸素濃度が低下した場合は、不足分に応じて所定の割合で制御手段82が、CVD反応装置30に送る酸素ガス量を増加させ、酸素濃度が増加した場合は、増加分に応じて所定の割合で制御手段82がCVD反応装置30に送る酸素ガス量を減少させる。このような制御手段82の作用により反応生成室35内の酸素分圧を常に一定に維持することができ、これにより、常に一定の酸素分圧でCVD反応を起こすことができるようになる。従って、テーパー状の基材Tの長さに均一な酸化物超電導層を生成できるようになる。さらに、制御手段82は、CVDユニットA、B、Cごとに酸素分圧を独立に制御して、各反応生成室35内において所定の酸素分圧を維持するように各原料ガス供給手段50を制御する。この際、制御手段82は、例えば各CVDユニットA、B、Cの反応生成室35、35における酸素分圧が、テーパー状の基材Tの移動方向の反応生成室35の酸素分圧よりも、テーパー状の基材Tの移動方向下流の反応生成室35の酸素分圧が高くなるように各原料ガス供給手段50を制御することが好ましい。

【0029】本実施形態の酸化物超電導体の製造装置においては、リアクタ31は反応生成室35、35がテーパー状の基材Tの移動方向に直列に複数設けられているため、複数回のCVD反応を連続して行うことができる。また、これら反応生成室35、35の間に境界室38が設けられ、境界室38に、遮断ガス供給手段38Bにより遮断ガスを供給する構造であるために、反応生成室35、35どうしを遮断して、各反応生成室35、35の内部の反応ガス濃度、酸素分圧等の薄膜形成条件を独立に設定することができる。また、各原料ガス供給手段50が制御手段82により独立に制御可能とされて、各反応生成室35、35に供給される原料ガス中の酸素分圧が独立に制御可能とされたものである。この装置を用いて酸化物超電導体の製造を行うと、リアクタ31内で移動中のテーパー状の基材Tに異なる酸素分圧等のCVD条件を維持しながら、複数回のCVD反応を連続し

て行うことができる。また、上記構成のガスミキサ48が反応生成室35の直上流に設けられ、かつ該ガスミキサ48の直上流に酸素ガス供給手段52を接続したことにより、原料ガスが輸送中に酸素ガス等と不要な反応をする可能性が少なくなるとともに、反応生成室35内に供給される原料ガスおよび酸素ガスが良く混合され、かつ、その混合状態が不均一になる可能性が少なくなり、反応生成室35内での薄膜形成が不均一になる等悪影響を及ぼすおそれも少なくなる。

10 【0030】また、上記構成のガス排気機構80において、ガス排気口70e、70fから境界室38下方に位置して設けられているため、遮断ガスを排出するとともに、境界室38によって遮断される反応生成室35、35内の未反応ガス等を外に排出し、反応後の残余ガスを基材Tに長い時間触れさせることなく成膜処理できる。

【0031】従って、本実施形態の酸化物超電導体の製造装置および製造方法によれば、複数の反応生成室35、35により、連続してCVD反応を行うことができるので、1つの反応生成室のみの製造時に比べて、酸化物超電導薄膜の形成速度の向上と、形成される酸化物超電導薄膜の膜厚の向上を図ることができる。また、ガスミキサ48により反応ガスの供給状態の改善を図り、かつ、境界室38下方の排気口70e、70fにより反応生成室35と境界室38の排ガスをおこなうことで、反応生成室35内に反応に寄与しない不純成分や不用品ガスが混入するのを低減できるうえ、反応後の残余ガスをテーパー状の基材Tに長い時間触れさせることなく成膜処理でき、しかも基材搬送領域Rを移動中のテーパー状の基材38の長さ方向及び幅方向への原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れ状態を制御しながらCVD反応を行うことができるので、テーパー状の基材Tの長さ方向および幅方向に対し厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成することができ、臨界電流密度等の超電導特性の優れた酸化物超電導体T1を効率的に製造できる。

【0032】なお、本実施形態の酸化物超電導体の製造装置においては、横長型のリアクタを用い、水平位置に反応生成室を接続する構成の装置について説明したが、リアクタ内を移動中のテーパー状の基材のガスの流れ状態を制御できれば、リアクタは横型に限らず縦型であっても良いし、また、原料ガスを流す方向は上下方向に限らず左右方向や斜めの方でも良く、基材の搬送方向も左右方向あるいは上下方向のいずれでも良いのは勿論である。また、リアクタ自体の形状も筒型のものに限りず、ボックス型や容器型、球形連続型などいづれかの形状でも差し支えないのは勿論である。本発明の酸化物超電導体の製造装置は、酸化物超電導体の製造装置に好適に用いることができる。また、本発明の酸化物超電導体の製造方法は、酸化物超電導体の製造方法に好適に用いることができる。



【0033】以下、本発明に係る酸化物超電導体の製造装置および製造方法の第2実施形態を、図面に基づいて説明する。

【0034】図8に示す本実施形態において、図1ないし図7に示す第1実施形態と異なるところは、原料ガス供給手段50''において、液体原料供給装置100が、図8に示すように、筒状の原料溶液供給部102と、該供給部102の外周を取り囲んで設けられた筒状で先細り状のアトマイズガス供給部103と、該アトマイズガス供給部103の先端部を除いた外周を取り囲んで設けられた筒状のシールドガス供給部104とから略略構成された3重構造のものであり、気化器130の外側に、ヒータ131が設けられた点である。

【0035】原料溶液供給部102は、図8に示すように、後述する原液供給装置120から送り込まれてくる液体原料111が内部に供給されるものであり、中央部には供給された液体原料111を一時的に貯留するため液だまり105が設けられている。この液だまり105の内径は、原料溶液供給部102の上部や下部の毛細管102aの内径よりも大きくなっており、原液供給装置120から送り込まれた液体原料111がたまりつつ連続的に先端に送り込まれる。また、液だまり105の上部には分岐管105aが設けられ、該分岐管105aには、充填ガス用MFC(流量調整器)105cを介して充填ガス供給部105bが接続され、液だまり105内に充填ガスを供給する。ここで、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどの充填ガスを供給することで、液だまり105内の圧力はほぼ大気圧に近い状態に保たれるようになっている。

【0036】アトマイズガス供給部103は、図8に示すように、原料溶液供給部102との隙間に前述の液体原料111を霧化するためのアトマイズガスが供給されるものである。ここで用いられるアトマイズガスは、例えばアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどである。さらに、アトマイズガス供給部103の上部には、アトマイズガス用MFC103bを介してアトマイズガス供給源103aが接続され、アトマイズガス供給部103内にアトマイズガスを供給可能とされている。そして、この例の液体原料供給装置100では、アトマイズガス供給部103の先端部と原料溶液供給部102の先端部とからノズル106が構成されている。

【0037】シールドガス供給部104は、図8に示すように、アトマイズガス供給部103との隙間にシールドガスを供給するものであり、このシールドガスの供給により前記アトマイズガス供給部103を冷却するとともにノズル106をシールドするものである。ここで、シールドガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどが適用される。また、シールドガス供給部104の中央部より下方の部分には、外方に突出するテーパ部107が設けられており、また、シールド

ガス供給部104の上部には、シールドガス用MFC104bを介してシールドガス供給源104aが接続され、シールドガス供給部104内にシールドガスを供給できるように構成されている。

【0038】前記構成の液体原料供給装置100においては、アトマイズガスをアトマイズガス供給部103に一定流量で送りこむとともに液体原料111を原料溶液供給部102内に一定流量で送り込むと、液体原料111は液だまり105にたまりつつ原料溶液供給部102の先端に達し、かつ、該先端の外側のアトマイズガス供給部103の先端からアトマイズガスが流れてくることにより、ノズル106の先端部分において、液体原料111は噴出時に前記アトマイズガスにより直ちに霧化され、一定量のミスト状の液体原料111が、気化器130内に連続的に供給できる。ノズル106の先端部分である気化器130内は、数Torr〜数10Torr程度に減圧されており、液だまり105内には分岐管105aから充填ガスが供給されているので、この液だまり105内の圧力はほぼ大気圧に近い状態に保たれ、液体原料111が液だまり105内や毛細管102a内で気化するのを防止できる。また、ノズル106の外側で、かつ上方のシールドガス供給部104の先端からシールドガスが流れてくることにより、該シールドガスによりノズル106の周囲がシールドされ、気化器130内で液体原料111が気化した原料ガスがノズル106に付着して固体原料となって再析出のを防止できる。

【0039】このような液体原料供給装置100の原料溶液供給部102には、図8に示すように、原液供給装置120が液体原料用MFC121aを備えた接続管121を介して接続されている。この接続管121は、内面がフッ素樹脂でコートされたパイプなどの耐薬品性に優れたものが使用される。原液供給装置120は、収納容器122と、加圧源123を具備し、収納容器122の内部には液体原料111が収納されている。収納容器122は、ガラス瓶などの耐薬品性に優れたものが使用される。前記加圧源123は、収納容器122内にHeガスなどを供給することにより収納容器122内を加圧して、収納容器122内の液体原料111を接続管121に一定流量で排出可能とする。

【0040】収納容器122に収納されている液体原料111は、第1実施形態における図6の原料溶液タンク60に収納されているものと同様のものとする。

【0041】液体原料供給装置100の下方には、図8に示すように、容器状の気化器130が配設されており、液体原料供給装置100の中央部から先端部が該気化器130内に収納されて液体原料供給装置100と気化器130とが接続されている。この気化器130の外周部には、気化器130の内部を加熱するためのヒータ131が付設されており、このヒータ131により前記ノズル106から噴霧されたミスト状の液体原料111

を所望の温度に加熱して気化させ、原料ガスが得られるようになっている。この気化器130は、供給管53およびガスミキサ48を介してリアクタ30に接続されている。

【0042】次に、前記のように構成された原料ガス供給手段50を備えた酸化物超電導導体の製造装置を用いて液体原料111を気化させた原料ガスを反応生成室35に送り、該反応生成室35においてテープ状の基材T上に酸化物超電導薄膜を形成し、酸化物超電導導体を製造する。

【0043】液体原料111を収納容器22に満たし、加圧源123ならびにMFC121aにより収納容器122から液体原料111を流量0.1〜1.0ccm程度で原料溶液供給部102内に送液し、これと同時にアトマイズガスをアトマイズガス供給部103に流量200〜300ccm程度で送り込むとともにシールドガスをシールドガス供給部104に流量200〜300ccm程度で送り込む。この際、シールドガスの温度は、室温程度になるように調節しておく。また、気化器130の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるようにヒータ131により調節しておく。

【0044】すると、液体原料111は液だまり105にたまりつつ原料溶液供給部102の先端に達し、その後、ノズル106から吹き出る際、アトマイズガス供給部103から流れてくるアトマイズガスにより直ちに霧化されるので、一定流量のミスト状の液体原料111が気化器130内に連続的に供給される。そして、気化器130の内部に供給されたミスト状の液体原料111は、ヒータ131により加熱されて気化し、原料ガスとなり、さらにこの原料ガスは供給管53を介してガス拡散部40に連続的に供給される。この時、供給管53の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるように前記加熱手段により調節しておく。また、この時、酸素ガス供給源54から酸素ガスを供給してガスミキサ48により原料ガスと酸素ガスとを混合する操作も行う。

【0045】以後、CVD反応装置30における酸化物超電導導体の製造を第1実施形態と同様におこなう。

【0046】本実施形態においては、前述の構成の液体原料供給装置100が備えられたものである。液体原料111を原料溶液供給部102内に一定流量で送り込むとともにアトマイズガスをアトマイズガス供給部103に一定流量で送りこむと、液体原料111は液だまり105にたまりつつ原料溶液供給部102の先端に達し、ノズル106から吹き出る際、アトマイズガス供給部103から流れてくるアトマイズガスにより直ちに霧化されるので、一定流量のミスト状の液体原料111を気化器130内に連続的に供給することができる。また、気化器130内は、数Torr〜数10Torr程度に

減圧されているが、液だまり105には分岐管105aから充填ガスが供給されているので、この液だまり105内の圧力はほぼ大気圧に近い状態に保たれ、液体原料111が液だまり105内や毛細管102a内で気化するのを防止できる。また、前記シールドガスによりノズル106の周囲がシールドされているので、気化器130内で原料ガスがノズル106に付着して液体原料111となって析出するのを防止できる。

【0047】従って、本実施形態の酸化物超電導導体の製造装置によれば、第1実施形態と同様の効果を呈する上に、一定量のミスト状の液体原料111を気化器130内に連続的に安定して供給することができるので、この液体原料111が気化した原料ガスも反応生成室35に一定量連続的に供給することができ、反応生成室35の圧力や温度が変動しにくくなり、テープ状の基材Tの長さ方向に対して膜質や超電導特性の安定した良好な酸化物超電導薄膜を形成することができる。また、前記製造装置によれば、気化器130内に供給される液体原料111がミスト状のものであるので、気化効率が向上するので、さらに液体原料111の供給速度を速くすることができ、成膜効率が向上するという利点がある。

【0048】以下、本発明に係る酸化物超電導導体の製造装置および製造方法の第3実施形態を、図面に基づいて説明する。

【0049】図9に示す本実施形態において、図1ないし図7に示す第1実施形態と異なるところは、原料ガス供給手段50<sup>3</sup>において、原料溶液供給装置230は、図8に示す第2実施形態における液体原料供給装置100において分岐管105a<sup>3</sup>、充填ガス用MFC<sup>3</sup>(流量調整器)105c<sup>3</sup>、充填ガス供給部105d<sup>3</sup>が接続されない以外は略同様の構成とされ、原料溶液気化装置250が設けられた点である。

【0050】前記構成の原料溶液供給装置230では、原料溶液111を原料溶液供給部102内に一定流量で送り込むとともにアトマイズガスをアトマイズガス供給部103に一定流量で送りこむと、原料溶液111は液だまり105に溜まりつつ原料溶液供給部102の先端に達するが、該先端の外側のアトマイズガス供給部103の先端からアトマイズガスが流れてくるので、ノズル106の吹き出し口237aから吹き出る際、原料溶液111は前記アトマイズガスにより直ちに霧化され、一定量のミスト状の原料を原料溶液気化装置250の気化器本体251内に連続的に供給することができるようになっている。また、これとともにシールドガスをシールドガス供給部104に一定流量で送り込むと、アトマイズガス供給部103ならびに原料溶液供給部102が冷却されるので該原料溶液供給部102内を流れる原料溶液111も冷却され、該原料溶液111が途中で気化するのを防止できるようになっている。さらにまた、ノズル106の外側で、かつ上方のシールドガス供給部10

4の先端からシールドガスが流れてくるので、該シールドガスによりノズル106の周囲がシールドされ、CVD用原料溶液気化装置111が気化した原料ガスがノズル106に付着して固体原料となって再析出するのを防止できるようにになっている。

【0051】このような原料溶液供給装置230の原料溶液供給部102には、原液供給装置120が接続されている。一方、原料溶液供給装置230の下方には原料溶液気化装置250が配設されている。この原料溶液気化装置250は、図9に示すように、容器状の気化器本体251を備えている。この気化器本体251の上部には取り付け口252が形成されており、この取り付け口252から原料溶液供給装置230の中央部から先端部のノズル106にかけて気化器本体251内に収納されて、原料溶液供給装置230の吹き出し口237aからミスト状の原料溶液111が気化器本体251内に噴霧されるようになっている。

【0052】この気化器本体251の外周には、図9に示すように、気化器本体251の内部を加熱するための第一の加熱手段としてヒータ253が付設されている。また、気化器本体251内に配設された原料溶液供給装置230の吹き出し口237aの前方で、気化器本体251の中央には、第二の加熱手段254が配設されている。第二の加熱手段254は、吹き出し口237aから噴霧されたミスト状の原料溶液111を気化させるためのものであり、熱容量の大きい多数の塊254aの集合体からなり、その材質としては、原料溶液111に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属やセラミックスなどが用いられ、例えば、ステンレス鋼球、ハステロイ球、Ag球、Au球、アルミナ球を用いることができるが、この中でも低コストの点からステンレス鋼球を用いるのが好ましい。塊254aの形状としては、特に限定されず、球状以外に、四角ブロック状や柱状、針状などであってもよい。塊254aの大きさは、球状である場合、径1～5mm程度とされる。

【0053】この第二の加熱手段254は、熱容量が大きいものであるので、前述のヒータ253により気化器本体251内が原料溶液111の気化温度以上の一定温度に加熱されると、該第二の加熱手段254も原料溶液111の気化温度以上の一定温度に加熱されるので、原料溶液供給装置230の吹き出し口237aからミスト状の原料溶液111を噴霧されると、ミスト状の原料溶液111が第二の加熱手段253に接触して直ちに気化し、原料ガスが得られる。このような第二の加熱手段254が、気化器本体251内に配設されていないと、気化器本体251内に供給するミスト状の原料溶液111の供給速度を速くした場合、原料溶液111を十分に気化させることができず、気化効率をあまり向上させることができないだけでなく、長時間に亘って良好な酸化物超電導薄膜を成膜することが困難である。

【0054】前記多数の塊254aは、受け皿255に収容されている。この受け皿255は、原料溶液111がこれら多数の塊254aに接触して得られた原料ガスが透過し、効率よくCVD反応装置30に供給できるようにするために、網目状であることが好ましい。この受け皿255の材質としては、原料溶液111に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属が用いられる。

【0055】また、気化器本体251の取り付け口252には、図9に示すように、気化器本体251内に配設された原料溶液供給装置230の吹き出し口237aに原料ガスが到達するのを防止するカバー256が設けられている。このカバー256は、外方に広がる先端部を有した管状のものであり、気化器本体251内に配設された原料溶液供給装置230の中央部および先端部の周囲を取り囲んでいる。このカバー256の材質としては、原料溶液111に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属が用いられる。本実施形態では、気化器本体251から原料ガスをCVD反応装置30に取り出す取り出し口が小さいため、気化器本体251内では図9の矢印で示すような原料ガス等の循環流が形成されていると考えられるが、前述のようなカバー256が設けられていないと、原料ガスの循環流が吹き出し口237aに付着して固体原料となって再析出してしまう恐れがある。このような原料溶液気化装置250は、供給管257を介してCVD反応装置30に接続されている。この輸送管257の周囲には、図9に示すように、原料ガスが原料溶液111となって析出するのを防止するためのヒータ257aが設けられている。なお、供給管257の途中部分には、酸素ガス供給源54が分岐接続され、供給管257内に酸素ガスを供給するとともに、ガスミキサ48が接続されて、原料ガスおよび酸素ガスを混合できるように構成されている。

【0056】本実施形態のように構成された原料溶液気化装置250を備えた酸化物超電導体の製造装置を用いて原料溶液111を気化させた原料ガスを反応生成室35に送り、第1実施形態と同様にして反応生成室35においてテープ状の基体上に酸化物超電導薄膜を形成し、酸化物超電導体を製造する。

【0057】加圧源123ならびにMFC121aにより収納容器122から原料溶液111を流量0.1～1.0ccm程度で原料溶液供給部102内に送流し、これと同時にアトマイズガスをアトマイズガス供給部103に流量200～300ccm程度で送り込むとともにシールドガスをシールドガス供給部104に流量200～300ccm程度で送り込む。この際、シールドガスの温度は、室温程度になるように調節してよい。また、原料溶液気化装置250の気化器本体251の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の気化に適した200～300℃程度の範囲内の一定温度になるよ

うにヒータ253により調節することにより、第二の加熱手段54も最も気化温度の高い原料の気化に適した200〜300℃程度の範囲内の一定温度に加熱する。

【0058】すると、原料溶液111は液だまり105に溜まりつつ原料溶液供給部102の先端に達し、その後、吹き出し口237aから吹き出る際、アトマイズガス供給部103から流れてくるアトマイズガスにより直ちに霧化されるので、一定流量のミスト状の原料溶液111が気化器本体251内に連続的に供給される。そして、吹き出し口237aから気化器本体251内に噴霧されたミスト状の原料溶液111は第二の加熱手段254に接触して直ちに気化し、原料ガスが得られる。さらにこの原料ガスは供給管257を介してガス拡散部40に連続的に供給される。この時、供給管257の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるようにヒータ257aにより調節しておくとともにガスミキサ48を同様前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるように過減ヒータ48bにより調節しておく。さらに、酸素ガス供給源54から酸素ガスを供給してガスミキサ48により原料ガスと酸素ガスとを混合する操作もおこなう。

【0059】次に、第1実施形態と同様に、加熱されたテーパー状の基材Tの上面側で原料ガスを反応させて酸化物超電導薄膜を生成させることができる。以上の成膜操作を所定時間継続して行なうことにより、基材T上に所望の厚さの膜質の安定した酸化物超電導薄膜を備えた酸化物超電導導体11を得ることができる。

【0060】本実施形態においては、第1実施形態と同様の効果を奏するとともに、前述の構成の原料溶液気化装置（原料気化手段）250が備えられているので、独立した原料溶液供給装置（原料供給手段）230の吹き出し口237aからミスト状の原料溶液234を供給量を制御しながら気化器本体251内に送り込むことで、順次原料溶液234を気化させることができるため、酸化物超電導薄膜の成膜速度制御が容易で、長時間に渡って良好な酸化物超電導薄膜を成膜することができる。また、原料溶液気化装置250においては、気化器本体251の外部に気化器本体51内に加熱するためのヒータ253が設けられ、かつ、気化器本体251内に配設された原料溶液供給装置230の吹き出し口237aの前方に第二の加熱手段254が設けられたことにより、ヒータ253により気化器本体251内で原料溶液111の気化温度以上の一定温度に加熱すると、該第二の加熱手段254も原料溶液111の気化温度以上の一定温度に加熱することができるので、原料溶液供給装置230の吹き出し口237aからミスト状の原料溶液111が噴霧されると、ミスト状の原料溶液111が第二の加熱手段253に接触して直ちに気化するので、気化効率が向上し、従って、従来より原料溶液111の供給速度を速くしても、原料溶液111を十分に気化させることがで

きるので、酸化物超電導薄膜の成膜効率を向上させることができる。さらに、この原料溶液気化装置250においては、酸化物超電導薄膜の製造装置に備えられるので、前述のように原料溶液111を十分に気化させることができるので、気化器本体251内に一定量のミスト状の原料溶液111を連続的に供給することによって、原料ガスも反応生成室35に一定量連続的に供給することができるので、反応生成室35の反応圧力や温度等の条件が変動しにくくなり、テーパー状の基材Tの長さ方向に対して膜質や超電導特性の安定した良好な酸化物超電導薄膜を形成することができる。また、この原料溶液気化装置250においては、気化器本体251の取り付け口252にカバー256が設けられたことにより、原料溶液供給装置230の吹き出し口237aに原料ガスが到達するのを防止でき、よって原料ガスの循環漏がノズル237に付着して固体原料となって再析出することがなく、吹き出し口237aに放つより等が発生することを防止することができる、長時間に渡って連続蒸着が可能である。また、気化器本体251内に原料溶液を供給する原料溶液手段として前述の構成の原料溶液供給装置230を用いたことにより、ミスト状の原料溶液111を供給量を制御しながら気化器本体251内に送り込むことが可能で、一定量のミスト状の原料溶液234を連続的に供給することができる。

【0061】以下、本発明に係る酸化物超電導導体の製造装置および製造方法の第4実施形態を、図面に基づいて説明する。

【0062】図10に示す本実施形態において、図1ないし図7に示す第1実施形態と異なるところは、CVD反応装置30において、リアクタ30が筒形ではなく立方体形状とされ、かつ、ガス拡散部40にシャワーノズル45aが設けられた点である。

【0063】反応生成室35の天井部には、図10に示すように、第1実施形態と同様に末広がり状の角錐台型のガス拡散部40が取り付けられている。ガス拡散部40は、図10に示すように、台形型の側壁41、41と、前面壁42および後面壁43と、天井壁44とからなるガス拡散部材45を主体として構成され、更に少なくとも2以上の原料ガス噴出口45bを有する板状のシャワーノズル45aと、天井壁44に接続された供給管53とを具備して構成されている。なおまた、ガス拡散部材45の底面は、細長い長方形形状の開口部46とされ、この開口部46を介してガス拡散部材45が反応生成室35に連通されている。シャワーノズル45aは、図10においては、板に多数の原料ガス噴出口45bが設けられたものであり、シャワーノズル45aの4つの辺と、側壁41、41、前面壁42及び後面壁43とが当接して、ガス拡散部材45の天井壁44から反応生成室35に至る間の任意の位置に固定されている。また、シャワーノズル45aは、2以上の原料ガス噴出口45

21

bを有するものであれば、上述のものに限るものではない。例えば、多数の線材を一定の間隔をあけて縦横に組み上げた係合部材であっても良い。

【0064】次に本実施形態のCVD反応装置30を用いてテープ状の基材T上に薄膜を形成する際に、原料ガス供給手段50等においては、第1実施形態と同様に運転をする。CVD反応装置30の内部においては、供給管53の出口部分からガス拡散部40に出た原料ガスが、ガス拡散部40の天井壁44と前面壁42と後面壁43に沿って拡散しながら反応生成室35側に移動してシャワーノズル45aに達する。シャワーノズル45aは、前述のように、天井壁44から反応生成室35に至る間の任意の位置において側壁41、41、前面壁42及び後面壁43と当接して固定されているので、供給管53から移動してきた原料ガスは、シャワーノズル45aの全面に設けられた多数の原料ガス噴出口45bを通過する。このとき原料ガスは、シャワーノズル45aの全面に渡って強制的に拡散されるので、一点集中型のスリットノズルの場合に比べて原料ガスが広い範囲に渡って均一に拡散する。シャワーノズル45aを通過した原料ガスは、ガス拡散部40の前面壁42と後面壁43に沿って更に拡散しながら反応生成室35の内部を通り、次に基材35を上から横切るように移動してガス排気孔70a、70aに引き込まれるように移動させることにより、加熱されたテープ状の基材Tの上面側で原料ガスを反応させて反応生成物を堆積させる。

【0065】本実施形態のCVD反応装置30においては、第1実施形態と同様の効果を奏するとともに、ガス拡散部40に設けられたシャワーノズル45aにより原料ガスが反応生成室35内の広い範囲に渡って均一に拡散されて、この拡散された原料ガスがテープ状の基材Tの上面側で反応して反応生成物を堆積するので、テープ状の基材Tの幅方向に対して均一な厚みと組成を有する薄膜を形成させることができる。また、原料ガスが反応生成室35内の広い範囲に渡って均一に拡散して、反応生成室35内にあるテープ状の基材Tの上面側の全範囲において反応するために、広い範囲に渡って薄膜が生成させることができると共に、原料ガスの反応効率が高くなるので、薄膜の生産速度を向上させることができる。

【0066】以下、本発明に係る酸化物超電導体の製造装置および製造方法の第5実施形態を、図面に基づいて説明する。

【0067】図1ないし図12に示す本実施形態においては、図10に示す第4実施形態と異なるところは、CVD反応装置30のガス拡散部40に、シャワーノズル45aを加熱して所定の温度に保つための恒温機構90が備えられている点である。

【0068】図11及び図12に示す恒温機構90は、加熱した液状の媒体をシャワーノズル45aの近傍に循環させて、媒体の熱をシャワーノズル45aに伝導させ

22

てシャワーノズル45aを所定の温度に加熱するものであり、媒体を加熱して循環させる加熱循環装置91と、加熱した媒体をシャワーノズル45aの近傍に送る送り管92と、シャワーノズル45aの上面に接してシャワーノズル45aに送り管92より送られた媒体の熱を伝導させてシャワーノズル45aを加熱する熱交換器94と、熱交換器94を通過した媒体を加熱循環装置91に送る戻り管93とから構成されている。熱交換器94には、原料ガス通過孔94aが設けられている。この原料ガス通過孔94aは、シャワーノズル45aのそれぞれの原料ガス噴出口45bと連通するように設けられており、供給管53から供給された原料ガスが、熱交換器94とシャワーノズル45aを通過して反応生成室35に供給できるようになっている。

【0069】媒体は、液体若しくは気体であればどのようなものであっても良く、例えばシリコンオイル、水（水蒸気を含む）等が適用される。ここで、恒温機構90により加熱されるシャワーノズル45aの温度は、前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になる温度と同等程度かそれ以下に設定される。

【0070】上述のCVD反応装置30によれば、恒温機構90によりシャワーノズル45aが所定の温度まで加熱されるので、原料ガス噴出口45bにおいて原料ガスが反応して堆積することがなく、原料ガス噴出口45bの目詰まりが防止されるので、原料ガスを反応生成室35に向けて安定して供給することができる。なお、恒温機構90は上述のものに限られるものではなく、シャワーノズル45aを加熱できるものであればどのような手段であっても良く、例えば、媒体による加熱に代えて、抵抗体で電流を流して得られるジュール熱による手段であっても良い。

【0071】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例) Y<sub>1</sub>Ba<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>なる組成で知られるY系の酸化物超電導薄膜を形成するために、CVD用の原料溶液としてBa-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン-ビス-1,10-フェナントリリン(Ba(t h d)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>)と、Y(t h d)<sub>2</sub>と、Cu(t h d)<sub>2</sub>を用いた。これらの各々をY : Ba : Cu = 1.0 : 1.9 : 2.7のモル比で混合し、テトラヒドロフラン(THF)の溶液中に3.0重量%になるように添加したものを原料溶液とした。

【0072】基材テープはNi合金の1種であるハステロイC276(米岡、Haynes Steel Co.の商品名で、Cr14.5~16.5%、Mo15.0~17.0%、Co2.5%以下、W3.0~4.5%、Fe4.0~7.0%、C0.2%以下、Mn1.0%以下、残部Niの組成)からなる長さ100mm、幅10mm、厚さ

0.2mmのハステロイテープを鏡面加工し、このハステロイテープの上面にイオンビームアシストスパッタリング法により厚さ0.5μmのYSZ(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニア)面内配向中間膜を形成したものをを用いた。

【0073】次に、図2～図7に示す構造の石英製のCVD反応装置30に3段階の反応生成室35を有するようにCVDユニットA、B、Cを図1に示す酸化物超電導体の製造装置に組み込んだ装置を用いて、以下の条件により反応生成室35内の酸素分圧を酸素濃度計測装置で一定になるように独立に制御し、リアクタ31内のガスをガス排気機構80の排気口70から排気するとともに各バルブ70dを調整して基材搬送領域Rを移動中の基材テープTの長さ方向及び幅方向への原料ガスの流れ状態を制御することにより連続蒸着を行い、イオンビームアシストスパッタ法を用いてYSZ面内配向中間膜上に長さ30cm幅1cmのY<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>なる組成の酸化物超電導薄膜を形成した。

ガス化器の温度：230℃

原料溶液の供給速度：0.2ml/分

CVD反応装置内の基材テープの移動速度：1m/時間

基材テープ加熱温度：800℃

リアクタ31内の圧力：5Torr

酸素ガス供給源からの酸素ガス流量：45～55ccm

CVDユニットA酸素分圧：1.5Torr

CVDユニットB酸素分圧：1.6Torr

CVDユニットC酸素分圧：1.7Torr

【0074】(比較例1)実施例と同様の条件で、酸素分圧のみを以下の条件に設定して同様の酸化物超電導\*

厚さ(μm)	Ic(A/cm <sup>2</sup> )	Jc(A/cm <sup>2</sup> )
実施例	1.8	3.3
比較例1	1.8	16.5
比較例2	0.6	11
比較例3	1.6	20
比較例4	1.6	18

ここで、Icは臨界電流値、Jcは臨界電流密度である。

【0080】上記の結果から、3つの反応生成室内部の酸素分圧を独立に制御して3段階の酸素分圧を上昇することにより、1つの反応生成室で形成した場合に比べて3倍の膜厚と3倍の臨界電流Icを得た。一方、3つの反応生成室内部の酸素分圧を同時に設定した場合には、1つの反応生成室で形成した場合に比べて3倍の膜厚を得たが約1.5倍の臨界電流Icを得るに留まった。また、ガスミキサにより原料ガスと酸素ガスを混合して反応生成室に供給した場合には、ガスミキサのない場合に比べ、厚さ1.1倍、Jc1.4倍となることがわかった。また、遮断ガス供給手段により遮断ガスを境界室に供給して、各反応生成室のガス条件を厳密に独立状態とした場合には、遮断ガスのない場合に比べて、厚さ1.5倍、Jc1.6倍となることがわかった。

\* 体薄膜を形成した。

CVDユニットA酸素分圧：1.5Torr

CVDユニットB酸素分圧：1.5Torr

CVDユニットC酸素分圧：1.5Torr

【0075】(比較例2)比較例1と同様に酸素分圧を以下の条件に設定し、1段階の反応生成室35のみを用いて酸化物超電導薄膜を形成した。

CVDユニット酸素分圧：1.5Torr

【0076】(比較例3)実施例と同様の条件に設定し、図2～図7に示す構造の石英製のCVD反応装置30において、ガスミキサ48を設けずに装置を用いて酸化物超電導薄膜を形成した。

【0077】(比較例4)実施例と同様の条件に設定し、図2～図7に示す構造の石英製のCVD反応装置30において、遮断ガス供給手段38Bを作動させない装置を用いて酸化物超電導薄膜を形成した。

【0078】上記実施例で得られた酸化物超電導薄膜において、比較例4で得られた酸化物超電導薄膜を積層した表面に厚さ10μmのAg安定化層をスパッタ形成し、該Ag安定化層の表面にAgの電極を形成し、Agコーティング後に純酸素雰囲気中で500℃で2時間熱処理を施して測定資料とし、以下の条件で測定実験を行った。

外部磁場：0T

温度：77K

【0079】実施例および比較例1ないし比較例4で得られた酸化物超電導体の酸化物超電導薄膜の厚さおよび臨界電流値を測定した結果を以下に示す。

厚さ(μm)	Ic(A/cm <sup>2</sup> )	Jc(A/cm <sup>2</sup> )
3.3	1.8 × 10 <sup>4</sup>	9.2 × 10 <sup>4</sup>
16.5	1.8 × 10 <sup>3</sup>	1.3 × 10 <sup>3</sup>
11	1.3 × 10 <sup>3</sup>	1.1 × 10 <sup>3</sup>

【0081】以上のことから、複数の反応生成室を直列にn段設け(nは自然数)、連続してCVD反応を行うことで、1つの反応生成室のみの製造時に比べて、n倍の酸化物超電導薄膜の形成速度と、n倍の酸化物超電導薄膜の膜厚を得ることができる。また、ガスミキサにより反応ガスの供給状態の改善を図り、かつ、境界室下方の排気口により反応生成室と境界室の排気をおこなうことで、反応生成室内における原料ガスや酸素ガスなどのガスの状態を独立に制御しながらCVD反応を行うことができるので、テープ状の基材厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成することができ、臨界電流密度等の超電導特性の優れた酸化物超電導体を効率よく製造できることがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明の酸化物超電導体の製造装置および製造方法によれば、以下の効果を奏する。

(1) 複数の反応生成室を直列に並べ、各反応生成室内の原料ガス濃度および酸素分圧等のガス条件を独立に制御可能とすることにより、酸化物超電導薄膜の形成速度の向上と、形成される酸化物超電導薄膜の膜厚の向上を図ることができる。

(2) ガスミキサより、原料ガスと酸素ガスとの混合状態を向上すること、および、境界室に遮断ガスを供給して、核反応生成空間のガス状態の干渉を排除することにより、反応ガスの供給状態の改善を図ることができる。

(3) 上記の反応ガスの供給状態の改善により、厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導薄膜を形成することができる。

(4) 上記により、超電導特性の優れた酸化物超電導体を効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明における酸化物超電導体の製造装置および製造方法の第1実施形態の酸化物超電導体の製造装置の全体構成を示す図である。

【図2】 図1の酸化物超電導体の製造装置に備えられたCVD反応装置の構造例を示す斜視図である。

【図3】 図2に示すCVD反応装置の詳細構造を示す側断面図である。

【図4】 図2に示すCVD反応装置の詳細構造を示す正断面図である。

【図5】 図2に示すCVD反応装置の詳細構造を示す平面図である。

【図6】 図1に示す原料ガス供給手段および反応生成室を示す図である。

【図7】 図1に示すガスミキサを示す断面図である。

【図8】 本発明の第2実施形態の酸化物超電導体の製造装置における原料ガス供給手段および反応生成室を示\*

\*す図である。

【図9】 本発明の第3実施形態の酸化物超電導体の製造装置における原料ガス供給手段および反応生成室を示す図である。

【図10】 本発明の第4実施形態の酸化物超電導体の製造装置における反応生成室およびシャワーノズルの詳細構造を示す斜視図である。

【図11】 本発明の第5実施形態の酸化物超電導体の製造装置における反応生成室、シャワーノズルおよび恒温機構を示す図である。

【図12】 図11に示す反応生成室、シャワーノズルおよび恒温機構を示す正断面図である。

【図13】 従来のCVD反応装置を用いてチップ状の基材の表面に薄膜を形成する方法の例を示す図である。

【図14】 従来のCVD反応装置を用いてチップ状の基材の表面に薄膜を形成する方法のその他の例を示す図である。

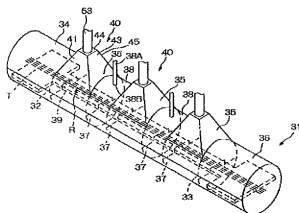
【図15】 長尺の基材の表面に酸化物超電導薄膜を形成する従来のCVD反応装置の詳細構造を示す断面図である。

【図16】 図15のCVD反応装置の詳細構造を示す平面図である。

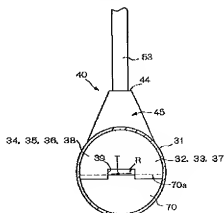
【符号の説明】

A, B, C…CVDユニット、T…基材、30…CVD反応装置、31…リアクタ、38…境界室、38B…遮断ガス供給手段、48…ガスミキサ、50…原料ガス供給手段、52…酸素ガス供給手段、54…酸素ガス流量調整機構、70b…排気管、70c, 70e, 70f…排気口、70d…バルブ(流量調整機構)、71…真空ポンプ、72…圧力調整装置、80…ガス排気機構、82…制御手段、T1…酸化物超電導体。

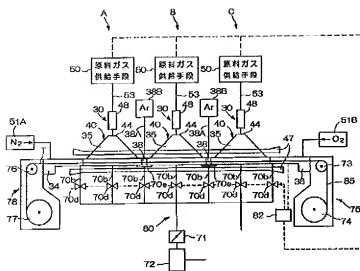
【図2】



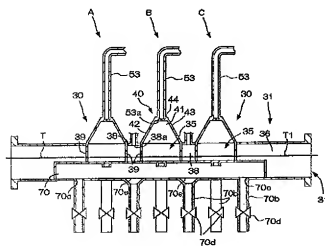
【図3】



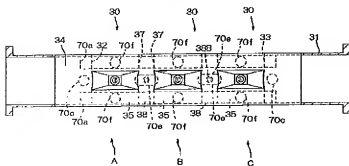
【図1】



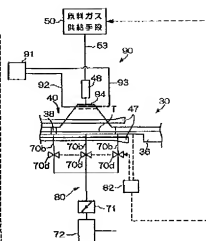
【図4】



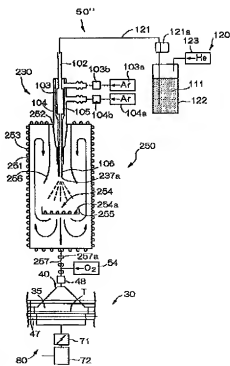
【図5】



【図11】

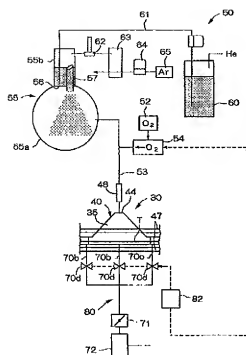


【図9】

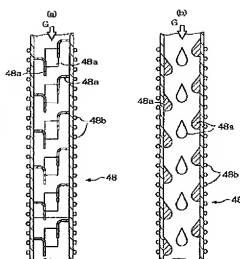




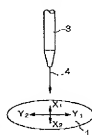
【図6】



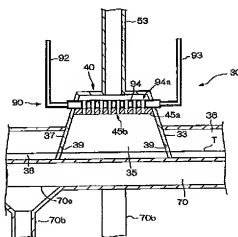
【図7】



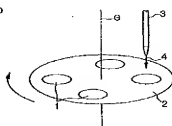
【図14】



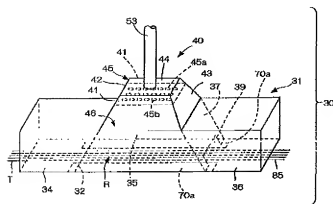
【図12】



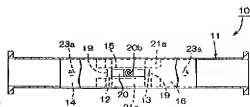
【図13】



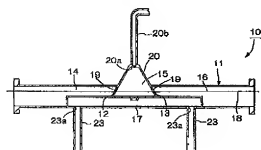
【図10】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆  
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 長屋 重夫  
愛知県名古屋市長高町字北関山20番地  
の1 中部電力株式会社電力技術研究所内

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] Have the following, and it is provided for every reaction producing chamber of a reactor, and in said boundary room, A blocking gas feeding means which supplies blocking gas for intercepting the reaction producing chambers of both sides is connected. It is characterized by said control means considering a flowing state of gas in said reactor as controllable composition. A reactor which performs a CVD reaction which makes a base material surface of tape shape while moving material gas of oxides superconductors carry out a chemical reaction, and makes an oxide superconductivity thin film deposit on it, A manufacturing installation of oxides superconductors to which it comes to have a material gas supply means which supplies material gas to this reactor, a flueing means to exhaust gas in the above-mentioned reactor, and a control means which controls these.

Said reactor is divided by base material induction, a reaction producing chamber, and base material derivation part via a septum, respectively, In series, this reaction producing chamber can provide more than one in the move direction of a base material of tape shape, and \*\*\*\*\* , While a boundary room is provided among these reaction producing chambers, a base material pass hole is formed in each septum and a base material transportation area which passes base material induction, a reaction producing chamber, a boundary room, and a base material derivation part inside said reactor is formed, said material gas supply means is a raw material gas supplying source.

An oxygen gas feeding means which supplies oxygen gas.

[Claim 2] A manufacturing installation of the oxide superconductivity conductor possessing a gas mixer which is provided in a right above [ a reactor ] style side, and mixes material gas and oxygen gas in said material gas supply means according to claim 1.

[Claim 3] A manufacturing installation of the oxide superconductivity conductor according to claim 1, wherein each material gas supply means is made independently controllable by control means and oxygen tension in material gas supplied to each reaction producing chamber is made independently controllable.

[Claim 4] A manufacturing method of an oxide superconductivity conductor facing manufacturing oxides superconductors using the manufacturing installation according to claim 1, supplying blocking gas for intercepting the reaction producing chambers of both sides to a boundary room by a blocking gas feeding means, and manufacturing each reaction producing chamber as an independent atmosphere.

[Claim 5] A manufacturing method of the oxide superconductivity conductor according to claim 4, wherein each material gas supply means is made independently controllable by control means and oxygen tension in material gas supplied to each reaction producing chamber is made independently controllable.

[Claim 6] A manufacturing method of the oxide superconductivity conductor according to claim 5 characterized by setting up highly oxygen tension of a reaction producing chamber of the move direction lower stream of a base material of tape shape rather than oxygen tension of a reaction producing chamber of the move direction upper stream of a base material of tape shape.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing installation and manufacturing method of an oxide superconductivity conductor, is used for the manufacturing installation of the oxides superconductors using the CVD reactor which forms a thin film on a base material, and the manufacturing method of oxides superconductors using it, and relates to suitable technology.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the oxide superconductivity thin film is used for a power cable, a magnet, energy storage, a dynamo, medical equipment, and a current lead, and the chemical vapor deposition method (CVD method) is used for them in the manufacture. Compared with gaseous phase methods, such as the physical gaseous phase depositing methods (PVD), such as a sputtering, and vacuum deposition, this CVD method has few restrictions of base material form, and is widely known at high speed by the base material of the large area as a technique in which thin film forming is possible. If it is in this CVD method, however, a preparation presentation and speed of supply of material gas, the kind of carrier gas and the amount of supply of reactant gas, Or it has the fault that optimization of the conditions for using a CVD method harder [ which has many peculiar control parameters which are not seen by other forming-membranes methods ], and performing good thin film forming to it, such as control of the flow of the gas in the membrane formation room resulting from the structure of a reaction reactor, is difficult.

[0003] The reactor from which this kind of CVD reactor generally constitutes a reaction producing chamber, The base material formed in the inside of this reactor, the heating apparatus which heats the inside of this reactor to a desired temperature, the material gas feed unit which supplies the material gas for reaction generation to this reactor, and the exhaust which exhausts gas after reacting inside a reactor are constituted as a subject. And in order to form the target thin film on a base material using the CVD reactor of this composition, While making the inside of a reactor into a decompressed atmosphere, heat to a desired temperature, and the material gas according to the target thin film is introduced into the inside of a reactor from a material gas feed unit, The decomposition reaction of the material gas is carried out inside a reactor, a resultant is laminated on a base material, and it is carrying out by discharging the gas after a reaction with the exhaust. When the thin film which has chip shape characteristic and thickness of a base material uniform on the surface using the CVD reactor of such composition is formed, Generally the method of forming membranes, while carrying out flat-surface movement of the chip shape base material is adopted, For example, as shown in drawing 13, the chip shape base material 1 of two or more sheets is arranged in on the disc-like substrate holder 2 in which it was provided in the reactor (graphic display abbreviation) in accordance with the circumference of this, Form membranes, rotating the medial axis G of the substrate holder 2 as the axis of rotation, or, Or the method of forming membranes, while making a lengthwise direction (between  $X_1$ - $X_2$ ) and a transverse direction (between  $Y_1$ - $Y_2$ ) traverse the chip shape base material 1 or carrying out eccentric rotation of the chip shape base material 1, as shown in drawing 14 is mentioned. The mark 3 is a material gas feeding nozzle among drawing 13 thru/or drawing 14, and 4 is the material gas 4 supplied from this nozzle 3.

[0004]However, although the method of rotating the substrate holder 2 which put in order the chip shape base material 1 of two or more sheets as shown in drawing 13 is suitable for mass production, since it is easy to generate thickness distribution in concentric circle shape to the axis of rotation G, distribution of the thickness of the formed thin film will not be uniform, and variation will arise in superconducting property. A film deposition system becomes large-sized, and also the method of traversing the chip shape base material 1 as shown in drawing 14 in all directions, or carrying out eccentric rotation has the problem that productive efficiency is bad, although a thin film with uniform thickness is obtained. In making an oxide superconductivity thin film deposit on the base material of tape shape using a CVD reactor and manufacturing long oxides superconductors, Since it was necessary to form a thin film, rolling round while sending out the base material of tape shape in a reactor in one way, the method of forming membranes, while carrying out flat-surface movement of the above base materials was not able to be applied. [0005]Then, long oxides superconductors were conventionally manufactured using CVD reactor 10 as shown in drawing 15 thru/or drawing 16. This CVD reactor 10 has the telescopic reactor 11, and this reactor 11 is divided by the base material induction 14, the reaction producing chamber 15, and the base material derivation part 16 by the septa 12 and 13. The pass hole 19 which can pass the base material 18 of tape shape is formed in the center of the lower part of the above-mentioned septa 12 and 13, respectively. The gas diffusion portion 20 is attached to the above-mentioned reaction producing chamber 15. The feed pipe 20b which has the slit nozzle 20a at a tip is connected to this gas diffusion portion 20. Material gas and oxygen can supply now in the reaction producing chamber 15 through the gas diffusion portion 20 from the feed pipe 20b.

Under the reaction producing chamber 15 in the reactor 11, the exhaust room 17 is formed in accordance with the length direction of the base material 18 of the tape shape which it let pass in this reactor 11. In accordance with the length direction of the base material 18 of the tape shape which it let pass in the reactor 11, the gas exhaust holes 21a and 21a of long and slender rectangular form are formed in the upper part of this exhaust room 17, respectively. One end of the two exhaust pipes 23 is connected to the lower part of the above-mentioned exhaust room 17, respectively, and, on the other hand, the other end of these two exhaust pipes 23 is connected to the vacuum pump (graphic display abbreviation). The exhaust port 23a of the two above-mentioned exhaust pipes 23 is established in accordance with the length direction of the base material 18 of the tape shape which it let pass in the reactor 11.

[0006]

[Problem to be solved by the invention]When long oxides superconductors are manufactured in conventional CVD reactor 10, The material gas introduced from the slit nozzle 20a within the reaction producing chamber 15 After forming a thin film on the base material 18 of tape shape, Since unreacted gas (residue gas) is discharged out of CVD reactor 10 from the exhaust ports 23a and 23a established in accordance with the length direction of the base material 18 of the introduced tape shape, an oxide superconductivity thin film with uniform thickness and presentation can be formed to the length direction of the base material 18 of tape shape. However, the thickness of the oxide superconductivity thin film formed on the base material 18 of tape shape within the reaction producing chamber 15, Since it was prescribed by the quantity of the reactant gas supplied to the reaction producing chamber 15 and the quantity of the material gas supplied was prescribed by the form and the size of the reaction producing chamber 15, it was difficult to introduce a lot of material gas. Therefore, transition current and the superconducting property of critical current density had dissatisfaction. [ in / the oxides

superconductors obtained by a limit producing also in the thickness of an oxide superconductivity thin film and the formation speed of an oxide superconductivity thin film which are formed ] Since the supply state of the material gas introduced from the slit nozzle 20a is uncontrollable, Since variation arose in distribution and a presentation of the thickness of an oxide superconductivity thin film and variation arose in critical current density to the cross direction of the base material 18 of tape shape by this, the superconducting property of the oxides superconductors obtained had dissatisfaction.

[0007]In light of the above-mentioned circumstances, this invention tends to attain the following purposes.

\*\* Aim at improvement in the formation speed of an oxide superconductivity thin film.

\*\* Aim at improvement in the thickness of the oxide superconductivity thin film formed.

\*\* Aim at an improvement of the supply state of reactant gas.

\*\* Form an oxide superconductivity thin film with uniform distribution and presentation of thickness.

\*\* Manufacture efficiently the oxides superconductors which were excellent in superconducting property.

[0008]

[Means for solving problem]The reactor which performs the CVD reaction on which the base material surface of tape shape while moving the material gas of oxides superconductors is made to carry out the chemical reaction of this invention, and an oxide superconductivity thin film is made to deposit, In the manufacturing installation of the oxides superconductors to which it comes to have a material gas supply means which supplies material gas to this reactor, a flueing means to exhaust the gas in the above-mentioned reactor, and a control means which controls these, Said reactor is divided by base material induction, a reaction producing chamber, and the base material derivation part via a septum, respectively, In series, this reaction producing chamber can provide more than one in the move direction of the base material of tape shape, and \*\*\*\*\* , While a boundary room is provided among these reaction producing chambers, a base material pass hole is formed in each septum and the base material transportation area which passes base material induction, a reaction producing chamber, a boundary room, and a base material derivation part inside said reactor is formed, The oxygen gas feeding means to which said material gas supply means supplies a raw material gas supplying source and oxygen gas, The gas mixer which is provided in a right above [ a reactor ] style side, and mixes material gas and oxygen gas, The lobe for providing the gas diffusion portion connected to a gas mixer, and being constituted at the 1 side of each reaction producing chamber of a reactor, and a gas mixer covering the perimeter, being provided inside the channel where gas circulates, and mixing gas, [ two or more ] Have a heating method for heating the inside of this gas mixer, and said flueing means, Provide the flueing equipment connected to the gas exhaust hole provided in said gas diffusion portion formation side and the opposite hand by being located in the both sides of said base material transportation area, and this gas exhaust hole, and it is constituted, Said gas diffusion portion and said gas exhaust hole counter across a base material transportation area, and in said boundary room. The blocking gas feeding means which supplies the blocking gas for intercepting the reaction producing chambers of both sides is connected via blocking gas spurring parts, While argon gas is chosen as blocking gas and one or more exhaust holes of said flueing means are provided along the length direction and the cross direction of a base material of tape shape while moving in the inside of said reactor, respectively, It is continued and provided in the septum which divides a reaction producing chamber and a boundary room in said

blocking gas spurring parts and the position which counters, The flow control mechanism in which the displacement of the gas discharged by said flueing means from each exhaust hole is adjusted is formed, Said control means considers the flowing state of the gas to the length direction and the cross direction of a base material of tape shape while moving in the inside of said reactor as controllable composition, each material gas supply means being made independently controllable by the control means, and the oxygen tension in the material gas supplied to each reaction producing chamber being made independently controllable, and, Rather than the oxygen tension of the reaction producing chamber of the move direction upper stream of the base material of tape shape, the manufacturing installation of oxides superconductors, wherein the oxygen tension of the reaction producing chamber of the move direction lower stream of the base material of tape shape is set up highly was made into the solving means of an aforementioned problem.

[0009]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor and a 1st embodiment of a manufacturing method concerning this invention are described based on Drawings.

[0010] Drawing 1 shows an example of the manufacturing installation of the oxides superconductors concerning this invention, and to the manufacturing installation of this example. They are incorporated by the three CVD units A, B, and C which have the structure of an abbreviated EQC, and to each CVD unit A, B, and C. CVD reactor 30 as shows drawing 2 thru/or drawing 7 detailed structure is incorporated, and an oxide superconductivity thin film is formed in this CVD reactor 30 at the base material of tape shape. CVD reactor 30 shown in drawing 2 thru/or drawing 7 used by the manufacturing installation of this example, Have the reactor 31 made from telescopic quartz which closed oblong both ends, and this reactor 31, While being divided by the base material induction 34, the reaction producing chamber 35, and the base material derivation part 36 sequentially from the left of drawing 2 by the septa 32 and 33, While the reaction producing chambers 35 and 35 are trichotomized by the septum 37 and each constitutes some above-mentioned CVD units A, B, and C by it, the boundary room 38 is divided among these reaction producing chambers 35 and 35. The material which constitutes the reactor 31 may be metal excellent in the corrosion resistance of not only quartz but stainless steel etc.

[0011] As shown in drawing 2 thru/or drawing 4, the pass hole 39 which can pass the base material T of long tape shape is formed in the center of the lower part of the above-mentioned septa 32, 33, and 37, respectively, and the base material transportation area R is formed in it inside the reactor 31 in the form which crosses the central part. While the introducing hole for introducing the base material T of tape shape into the base material induction 34 is formed, The derivation hole for deriving the base material T is formed in the base material derivation part 36, and the sealing mechanism (graphic display abbreviation) which closes the crevice between each hole in the state where the base material T is passed, and holds the base material induction 34 and the base material derivation part 36 to an airtight condition is provided in the peripheral edge part of an introducing hole and a derivation hole.

[0012] As shown in drawing 2, the truncated pyramid type gas diffusion portion 40 is attached to the ceiling part of each above-mentioned reaction producing chamber 35. The trapezoid type side attachment walls 41 and 41 in which this gas diffusion portion 40 has been arranged along with the longitudinal direction of the reactor 31, The gas diffusion member 45 which consists of the front wall 42 and the rear surface wall 43 which connect these side attachment walls 41 and 41

mutually, and the ceiling wall 44 is constituted as a subject, and also the feed pipe 53 connected to the ceiling wall 44 is provided, and it is constituted. The slit nozzle 53a is formed in the point of the feed pipe 53. The bottom of the gas diffusion member 45 is used as the opening 46 of rectangular form, and the gas diffusion member 45 is opened for free passage by the reaction producing chamber 35 via this opening 46 again.

[0013]The blocking gas feeding means 38B is connected to the ceiling part of the above-mentioned boundary room 38 via the feed pipe 38A, The blocking gas feeding means 38B supplies the blocking gas for intercepting the reaction producing chamber 35 of the both sides of 38 of a boundary room, and 35, the connection section of said feed pipe 38A is connected via the blocking gas spurring parts 38a, and argon gas is chosen as blocking gas.

[0014]The exhaust room 70 is formed so that each reaction producing chamber 35 and the boundary room 38 may be penetrated on the other hand in accordance with the length direction of the above-mentioned base material transportation area R, as shown in drawing 4 down each reaction producing chamber 35 and the boundary room 38. In the upper part of this exhaust room 70, in accordance with the length direction of the base material T of the tape shape which the base material transportation area R let pass as shown in drawing 2 and drawing 4, the gas exhaust hole 70a of long and slender rectangular form, It is formed, respectively so that 70a may penetrate each reaction producing chamber 35 and the boundary room 38, and as shown in drawing 3 and drawing 4, the both-sides lower end part of the base material transportation area R of the septa 32, 33, and 37 is made these gas exhaust holes 70a and 70a with the penetrating state. One end of two or more exhaust pipes (Drawings 10) 70b is connected to the lower part of the exhaust room 70, respectively, and, on the other hand, the other end of two or more of these exhaust pipes 70b is connected to the pressure adjuster 72 provided with the vacuum pump 71. As shown in drawing 4 thru/or drawing 5, the exhaust ports 70c and 70e of the two or more 70b of two or more of these exhaust pipes 70b (Drawings 4), It is provided in accordance with the length direction of the base material T of the tape shape which the base material transportation area R let pass, The exhaust port 70c is located in the upper stream of the septum 32 of the length direction of the base material T of tape shape and the downstream of the septum 33 which the base material transportation area R in the exhaust room 70 let pass, The exhaust port 70e is extended in the length direction of the base material T of the tape shape which the base material transportation area R let pass so that it might be continued and located in the septa 37 and 37 of the both sides of the boundary room 38. 70 f of exhaust ports of the exhaust pipe 70b which remains among two or more above-mentioned exhaust pipes 70b (Drawings 6) are established along the cross direction of the base material T of the tape shape which the base material transportation area R let pass. The valve (flow control mechanism) 70d for adjusting the displacement of the above-mentioned gas is formed in two or more above-mentioned exhaust pipes 70b, respectively. therefore, the exhaust room 70 in which the gas exhaust holes 70a and 70a were formed and two or more exhaust pipes 70b which have the exhaust ports 70c, 70e, and 70f ..., the valve 70d, and vacuum Pons The flueing mechanism 80 is constituted by PU 71 and the pressure adjuster 72. Such a flueing mechanism 80 of composition can exhaust now gas, such as material gas, oxygen gas and inactive gas inside CVD reactor 30, and blocking gas, through the exhaust room 70, the exhaust ports 70c, 70e, and 70f, and the exhaust pipe 70b from the gas exhaust holes 70a and 70a.

[0015]In the exterior of above-mentioned CVD reactor 30, as shown in drawing 1, from the portion by the side of the reaction producing chamber 35 of the base material induction 34 to the portion by the side of the reaction producing chamber 35 of the base material derivation part 36



is provided in the wrap heating heater 47. Although the three reaction producing chambers 35 were covered and it was considered as the heating heater 47 of the successive state in the example shown in drawing 1, it is also possible to make this heating heater 47 into an independent structure to each reaction producing chamber 35. In the exterior of above-mentioned CVD reactor 30, the base material induction 34 is connected to the inert gas supply source 51A, and the base material derivation part 36 is connected to the oxygen gas supply source 51B, respectively. The feed pipe 53 connected to the ceiling wall 44 of the gas diffusion portion 40 is connected to the vaporizer (supply source of material gas) 55 of the material gas of the material gas supply means 50 mentioned later via the below-mentioned gas mixer 48, as shown in drawing 1 and drawing 6. In the material gas supply means 50, further, the oxygen gas supply source 52 is branched and connected to the upstream section of the gas mixer 48 in the feed pipe 53 via the flow control mechanism 54 of oxygen gas, and it is constituted so that oxygen gas can be supplied to the feed pipe 53. Under the present circumstances, the gas mixer 48 and the oxygen gas supply source 52 have a desirable thing of the feed pipe 53 connected as much as possible downstream.

[0016]In the above-mentioned material gas supply means 50, the vaporizer 55 of material gas, While providing the spherical drum section 55a and the cylindrical head 55b, being constituted and dividing the drum section 55a and the head 55b by the septum 56, the drum section 55a and the head 55b are opened for free passage with the needlelike needle pipe 57 formed by penetrating the above-mentioned septum 56. While a raw material solution is supplied via the feed pipe 61 from the raw material solution tank 60 into this head 55b and the raw material solution in the head 55b is filled to near the upper bed part of the above-mentioned needle pipe 57, Bevel cutting is carried out, the above-mentioned raw material solution becomes liquid drop-like from this inclined cutting portion, and the upper bed part of the above-mentioned needle pipe 57 is supplied to the drum section 55a side. In drawing 5, the flow instrument by which the mark 62 was connected to the head 55b of the vaporizer 55, the adjustment gas tank by which 63 was connected to the flow instrument 62, and 64 show the flow regulator connected to the Ar gas supply source 65, respectively.

[0017]The base material conveyer style 75 which consists of the tension drum 73 and the coiling drum 74 for rolling round the base material 38 of the tape shape which passes through the base material transportation area R in CVD reactor 30 is formed in the side side of the base material derivation part 36 of CVD reactor 30. The base material conveyer style 78 which consists of the tension drum 76 and the sending-out drum 77 for supplying the base material 38 of tape shape to CVD reactor 30 is formed in the flank side of the base material induction 34.

[0018]The gas mixer 48 is used as the feed pipe 53 which consists of quartz, and a shell of approximately the same diameter as shown in drawing 7. Two or more owners of the lobe 48a for this gas mixer 48 to continue at the perimeter inside the channel where gas circulates, and mix gas, such as material gas and oxygen gas, are carried out. The heating heater 48b as a heating method for heating the inside of this gas mixer 48 is attached to the circumference of the gas mixer 48. . [ whether this lobe 48a is made into the flat plate shape fixed to a pipe inner wall in the state where it curved towards the lower stream from the upper stream to the gas flow direction shown by the arrow G, as shown in drawing 7 (a), and ] Or as shown in drawing 7 (b), it is possible to consider it as what is called drops form made into a stream line to the gas flow direction shown by the arrow G. The material which constitutes the gas mixer 48 may be reactant low construction material with material gas, such as not only quartz but stainless steel (SUS304), Inconel, Hastelloy, etc., etc.

[0019]In the base material transportation area R of the reactor 31, the flow instrument (graphic display abbreviation) which measures the flow of gas, such as material gas and oxygen gas, is attached, and the control means 82 is electrically further connected to this flow instrument and the above-mentioned valve 70d. While this control means 82 adjusts each valve 70d based on the measuring result of the above-mentioned flow instrument and can control the flowing state of gas, such as material gas to the length direction and the cross direction of the base material 38 of tape shape while moving in the inside of the reactor 31, and oxygen gas, It is connected to the blocking gas feeding means 38B, and the flowing state of the blocking gas supplied to this boundary room 38 can be controlled now. By electrically connecting the above-mentioned control means 82 to the oxygen gas flow control mechanism 54, Based on the measuring result of the flow instrument in the above-mentioned base material transportation area R, operating adjustment of the oxygen gas flow control mechanism 54 is carried out, and the amount of oxygen gas sent to CVD reactor 30 via the feed pipe 53 can also be adjusted now. As for things, in this material gas supply means 50, it is preferred that gas volume and flowing states, such as material gas and oxygen gas, are controllable independently to every CVD unit A, B, and C.

[0020]Next, an oxide superconductivity thin film is formed on the base material 38 of tape shape using the manufacturing installation of the oxides superconductors which have the CVD unit A, B, and C provided with CVD reactor 30 constituted as mentioned above, and the case where oxides superconductors are manufactured is explained.

[0021]In order to manufacture oxides superconductors using the manufacturing installation shown in drawing 1, the base material T and raw material solution of tape shape are prepared first. Although this base material T can use a long thing, what covers the intermediate layer made from Ceramics Sub-Division especially on the upper surface of a heat-resistant metal tape with a low coefficient of thermal expansion is preferred. As a component of the above-mentioned heat-resistant metal tape, metallic materials and alloys, such as silver, platinum, stainless steel, copper, and Hastelloy (C276 grade), are preferred. Except the above-mentioned metal tape, the tape which consists of various Ceramics Sub-Division, such as various glass tapes or a mica tape, etc. may be used. Next, the material which constitutes the above-mentioned intermediate layer a coefficient of thermal expansion near [ metal ] the coefficient of thermal expansion of oxides superconductors, YSZ (yttrium-stabilized zirconia),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ , Ceramics Sub-Division, such as  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ , and  $\text{ZrO}_2$ , is preferred, and it is preferred to use in which crystal orientation was ready as much as possible also in these.

[0022]Next, as for a raw material solution for making a CVD reaction generate oxides superconductors, what distributed in a solvent a metal complex of each element which constitutes oxides superconductors is preferred. concrete --  $\text{Y}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x})$ , when forming an oxide superconductivity thin film of a Y system widely known for a presentation, A Ba-bis-2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptanedione bis-1,10-phenanthroline ( $\text{Ba}(\text{thd})_2(\text{phen})_2$ ),  $\text{Y}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{thd})_2$ , etc. can be used, and the Y-bis- 2, 2, and 6, 6-tetramethyl 3, 5-heptanedionate ( $\text{Y}(\text{DPM})_3$ ),  $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ , etc. can be used for others.

[0023]La system represented with a presentation of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  other than Y system by oxide superconductivity thin film, Bi system represented with a presentation of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (n is a natural number), What is necessary is just to enforce a CVD method using a metallic complex according to the target presentation, since a superconductivity thin film of various sorts, such as a thing etc. of a Tl system represented with a presentation of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (n is a natural number), is known. In manufacturing an oxide superconductivity thin film of an except Y system, here, for example, According to a required presentation system, triphenylbismuth (III),

bis(JIPIBAROIMETANATO)strontium (II), Manufacture of an oxide superconductivity thin film of each system can be presented using suitably metallic complexes, such as bis(JIPIBAROIMETANATO)calcium (II) and tris(JIPIBAROIMETANATO)lanthanum (III). [0024]If the base material T of the above tape shape is prepared, while sending this into the base material transportation area R in the manufacturing installation of oxides superconductors with predetermined movement speed from the base material induction 34 by the base material conveyer style 78, it will roll round with the coiling drum 74 of the base material conveyer style 68, While heating the base material T in the reaction producing chamber 35 to a predetermined temperature with the heating heater 47, the gas mixer 48 is heated to a predetermined temperature with the heating heater 48b. Before sending in the base material T, while sending in in CVD reactor 30 by making inactive gas into purge gas from the inert gas supply source 51A, Blocking gas is sent in via the blocking gas spurring parts 38a in the boundary room 38, It is preferred to eliminate unnecessary gas, such as air in CVD reactor 30, by keep passing the exhaust room 70, the exhaust ports 70c, 70e, and 70f, and the exhaust pipe 70b from the gas exhaust holes 70a and 70a with the pressure adjuster 72 in the gas inside CVD reactor 30 simultaneously, and to wash an inside.

[0025]If the base material T is sent in in CVD reactor 30, oxygen gas will be sent to the inside of CVD reactor 30 from the oxygen gas supply source 51B, While sending a raw material solution to the head 55b of the vaporizer 55 from the raw material solution tank 60 in each material gas supply means 50 furthermore, Ar gas is sent to the head 55b of the vaporizer 55 as carrier gas from the adjustment tank 63. The gas inside CVD reactor 30 is simultaneously exhausted through the exhaust room 70, the exhaust port 70c, and the exhaust pipe 70b from the gas exhaust holes 70a and 70a with the pressure adjuster 72. The pressure in the head 55b of the vaporizer 55 and the pressure of the drum section 55a can be made to be able to produce a difference by this, the raw material solution in the head 55b can be drawn in the inside side of the needle pipe 57 from needle pipe 57 point according to this air pressure difference, and, thereby, a raw material solution can be changed liquid drop-like.

[0026]And the material gas which included the liquid drop-like raw material in carrier gas by the above operation can be made to generate, and this material gas is supplied to the gas diffusion portion 40 via the feed pipe 53 from the drum section 55a of the vaporizer 55. Operation which supplies oxygen gas from the oxygen gas feeding means 52 simultaneously with this, and mixes oxygen in material gas is also performed. Under the present circumstances, in gas mixer 48 inside in the middle of the feed pipe 53, above-mentioned material gas and oxygen gas blow off from the slit nozzle 53a of feed pipe 53 point to the gas diffusion portion 40 promptly while changing them into the state where it was agitated by that height 48a and mixed uniformly.

[0027]Next, in the inside of CVD reactor 30, The material gas which appeared from the outlet part of the feed pipe 53 in the gas diffusion portion 40 moves to the reaction producing chamber 35 side, being spread in accordance with the front wall 42 and the rear surface wall 43 of the gas diffusion portion 40. Material gas is made to react by the upper surface side of the heated base material 38, and a resultant is made to deposit by passing along the inside of the reaction producing chamber 35, moving so that the base material T may subsequently be crossed up and down, and making it move so that it may be drawn in the gas exhaust holes 70a and 70a. When making a resultant deposit on the base material T here, by the control means 82. With the pressure adjuster 72 formed in the flueing mechanism 80, the gas exhaust hole 70a, By adjusting each valve 70d and adjusting the gas flow in each exhaust pipe 70b, while exhausting through the exhaust room 70, the exhaust ports 70c, 70e, and 70f, and the exhaust pipe 70b from 70a, A

CVD reaction is performed controlling the flowing state of the material gas to the length direction and the cross direction of the base material T of tape shape under movement for the base material transportation area R. Blocking gas is simultaneously supplied to the boundary room 38 by the blocking gas feeding means 38B. By exhausting through the exhaust room 70, the exhaust ports 70c and 70f, and the exhaust pipe 70b from the gas exhaust holes 70a and 70a, circulation of the reactant gas of the reaction producing chamber 35 and 35 is intercepted, and independence of gaseous states, such as oxygen tension in the reaction producing chamber 35, is maintained. Since a possibility of the flowing state of gas, such as material gas to the length direction and the cross direction of the base material T of tape shape under movement and oxygen gas, changing the base material transportation area R, and having an adverse effect on an oxide superconductivity thin film may come out while a reaction advances within CVD reactor 30, The flow rate change of gas is measured with the flow instrument formed in the base material transportation area R of the reactor 31. The amount of oxygen gas supplied from each valve 70d or the oxygen gas feeding means 52 by the control means 82 based on this measurement result is adjusted. It can control so that a gas flow state turns into an always desirable flowing state, and an oxide superconductivity thin film with uniform distribution and presentation of thickness can always be formed to the length direction and the cross direction of the base material T of tape shape by this.

[0028] While a reaction advances within CVD reactor 30, a sediment increases in the inside of the reaction producing chamber 35, etc., and when this sediment causes a decomposition reaction with heating and emits gas, the oxygen gas partial pressure in the reaction producing chamber 35 may come to differ from the target partial pressure. In such a case, since the oxygen density in the exhaust gas discharged via the exhaust pipe 70b changes, When the oxygen density metering device (graphic display abbreviation) which was able to be formed in the middle of the exhaust pipe 70b detects this concentration change and an oxygen density falls, When the control means 82 makes the amount of oxygen gas sent to CVD reactor 30 increase and an oxygen density increases at a predetermined rate according to an insufficiency, the amount of oxygen gas which the control means 82 sends to CVD reactor 30 at a predetermined rate according to increment is decreased. The oxygen tension in the reaction producing chamber 35 can always be uniformly maintained by operation of such a control means 82, and a CVD reaction can thereby always be caused now by fixed oxygen tension. Therefore, a uniform oxide superconductivity layer can be generated now on the base material 38 of tape shape. The control means 82 controls oxygen tension independently to every CVD unit A, B, and C, and controls each material gas supply means 50 to maintain predetermined oxygen tension in each reaction producing chamber 35. Under the present circumstances, oxygen tension [ in / for example / in the control means 82 / the reaction producing chambers 35 and 35 of each CVD unit A, B, and C ], It is more preferred than the oxygen tension of the reaction producing chamber 35 of the move direction of the base material T of tape shape to control each material gas supply means 50 so that the oxygen tension of the reaction producing chamber 35 of the move direction lower stream of the base material T of tape shape becomes high.

[0029] Since two or more reaction producing chambers 35 and 35 are formed in the reactor 31 in series in the move direction of the base material T of tape shape if it is in the manufacturing installation of the oxides superconductors of this embodiment, the CVD reaction of multiple times can be performed continuously. Since it is the structure which the boundary room 38 is formed among these reaction producing chambers 35 and 35, and supplies blocking gas to the boundary room 38 by the blocking gas feeding means 38B, While being able to intercept the

reaction producing chamber 35 and 35 and being able to set up independently thin-film-forming conditions, such as reactant gas concentration inside each reaction producing chambers 35 and 35, and oxygen tension, Since the oxygen tension in the material gas which each material gas supply means 50 is made independently controllable by the control means 82, and is supplied to each reaction producing chambers 35 and 35 is made independently controllable, If oxides superconductors are manufactured using this equipment, the CVD reaction of multiple times can be performed continuously, maintaining CVD conditions, such as oxygen tension which is different in the base material T of tape shape while moving in the inside of the reactor 31. By having formed the gas mixer 48 of the above-mentioned composition in the style of right above the reaction producing chamber 35, and having connected the oxygen gas feeding means 52 in the style of right above this gas mixer 48, While material gas conveys and a possibility of considering an unnecessary reaction as oxygen gas etc. decreases, A possibility that the material gas and oxygen gas which are supplied in the reaction producing chamber 35 will be mixed well, and the mixed state will become uneven decreases, and a possibility of having an adverse effect - the thin film forming within the reaction producing chamber 35 becoming uneven -- also decreases.

[0030] Since it is located and provided in boundary room 38 lower parts from the gas exhaust ports 70e and 70f in the flueing mechanism 80 of the above-mentioned composition, while discharging blocking gas, The unconverted gas in the reaction producing chamber 35 and 35 intercepted by the boundary room 38, etc. are discharged outside, and membrane formation processing can be carried out, without making the base material T touched with the residual gas after a reaction long time.

[0031] Therefore, according to the manufacturing installation and manufacturing method of an oxide superconductivity conductor of this embodiment, by two or more reaction producing chambers 35 and 35, since a CVD reaction can be performed continuously, Compared with the time of manufacture of only one reaction producing chamber, improvement in the formation speed of an oxide superconductivity thin film and improvement in the thickness of the oxide superconductivity thin film formed can be aimed at. By what an improvement of the supply state of reactant gas is aimed at by the gas mixer 48, and the exhaust ports 70e and 70f of boundary room 38 lower parts perform the exhaust gas of the reaction producing chamber 35 and the boundary room 38 for. In the ability to reduce that the unnecessary ingredient which does not contribute to a reaction, and unnecessary gas mix in the reaction producing chamber 35, Membrane formation processing can be carried out without making the base material T of tape shape touched with the residual gas after a reaction long time, And since a CVD reaction can be performed controlling the flowing state of gas, such as material gas to the length direction and the cross direction of the base material 38 of tape shape under movement, and oxygen gas, for the base material transportation area R, An oxide superconductivity thin film with uniform distribution and presentation of thickness can be formed to the length direction and the cross direction of the base material T of tape shape, and the oxides superconductors T1 which were excellent in superconducting property, such as critical current density, can be manufactured efficiently.

[0032] Although the equipment of composition of connecting a reaction producing chamber to a horizontal position was explained in the manufacturing installation of the oxides superconductors of this embodiment using the oblong type reactor, If the flowing state of the gas of the base material of tape shape while moving in the inside of a reactor is controllable, A reactor may be a \*\*\*\*\* vertical mold at a horizontal type, and a \*\*\*\*\* longitudinal direction and the direction

of slanting may be sufficient as the direction which passes material gas in a sliding direction, and, of course, any of a longitudinal direction or a sliding direction may be sufficient also as the transportation direction of a base material. Of course, the form of the reactor itself also interferes not only in a telescopic thing but in neither of the form, a box type, nor a container mold, a globular form continuation type, etc. The manufacturing installation of the oxides superconductors of this invention can be used conveniently for the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor. The manufacturing method of the oxides superconductors of this invention can be used conveniently for the manufacturing method of an oxide superconductivity conductor.

[0033] Hereafter, the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor and a 2nd embodiment of a manufacturing method concerning this invention are described based on Drawings.

[0034] A different place from a 1st embodiment shown in drawing 1 thru/or drawing 7 in this embodiment shown in drawing 8. In material gas supply means 50', as shown in drawing 8, the liquid material feed unit 100, The tubed raw material solution feed zone 102 and the cylindrical tapered atomize gas feed zone 103 provided by surrounding the periphery of this feed zone 102, It is a thing of 3-fold structure by which outline composition was carried out from the tubed shielding gas feed zone 104 provided by surrounding the periphery except the point of this atomize gas feed zone 103, and is the point that the heater 131 was formed in the outside of the vaporizer 130.

[0035] the raw material solution feed zone 102 is liquid in order that the liquid material 111 sent in from the undiluted solution feed unit 120 mentioned later may store temporarily the liquid material 111 which is supplied to an inside and supplied to the center section, as shown in drawing 8 -- the ball 105 is formed. it is this liquid -- the inside diameter of the ball 105 is larger than the inside diameter of the capillary tube 102a of the upper part of the raw material solution feed zone 102, or the lower part, and it is continuously sent in at a tip, the liquid material 111 sent in from the undiluted solution feed unit 120 accumulating. it is liquid -- the branch pipe 105a is formed in the upper part of the ball 105, the filler gas supply source 105b is connected to this branch pipe 105a via MFC(flow regulator)105c for filler gas, and it is liquid -- filler gas is supplied in the ball 105. here, it is liquid in supplying filler gas, such as argon gas, gaseous helium, and nitrogen gas, -- the pressure in the ball 105 is maintained at the state almost near atmospheric pressure.

[0036] Atomize gas for the atomize gas feed zone 103 to atomize the above-mentioned liquid material 11 in the crevice between the raw material solution feed zones 102 as shown in drawing 8 is supplied. The atomize gas used here is argon gas, gaseous helium, nitrogen gas, etc., for example. The atomize gas supply source 103a is connected to the upper part of the atomize gas feed zone 103 via MFC103b for atomize gas, and supply of atomize gas is enabled in the atomize gas feed zone 103 in it. And the nozzle 106 is constituted from the point of the atomize gas feed zone 103, and the point of the raw material solution feed zone 102 by the liquid material feed unit 100 of this example.

[0037] The shielding gas feed zone 104 is for shielding the nozzle 106 while it supplies shielding gas to the crevice between the atomize gas feed zones 103 and cools said atomize gas feed zone 103 by supply of this shielding gas, as shown in drawing 8. Here, as shielding gas, argon gas, gaseous helium, nitrogen gas, etc. are applied. From the center section of the shielding gas feed zone 104, into a downward portion. The taper part 107 which projects in the method of outside is formed, and the shielding gas supply source 104a is connected to the upper part of the shielding

gas feed zone 104 via MFC104b for shielding gas, and it is constituted so that shielding gas can be supplied in the shielding gas feed zone 104.

[0038]In the liquid material feed unit 100 of said composition, If the liquid material 111 is sent in with constant flow in the raw material solution feed zone 102 while sending atomize gas into the atomize gas feed zone 103 with constant flow, the liquid material 111 is liquid, when it reaches at the tip of the raw material solution feed zone 102, the ball 105 being covered and atomize gas flows from the tip of the atomize gas feed zone 103 of the outside at this tip, In the tip end part of the nozzle 106, the liquid material 111 is promptly atomized by said atomize gas at the time of jet, and the liquid material 111 of a constant rate of mist shape can supply it continuously in the vaporizer 130. The inside of the vaporizer 130 which is a tip end part of the nozzle 106, several -- it is decompressed by Torr - about 10 Torr of numbers, and is liquid -- since filler gas is supplied to the ball 105 from the branch pipe 105a, it is this liquid -- the pressure in the ball 105 is maintained at the state almost near atmospheric pressure, and the liquid material 111 is liquid -- it can prevent evaporating within the ball 105 and the capillary tube 102a. When it is the outside of the nozzle 106 and shielding gas flows from the tip of the upper shielding gas feed zone 104, It can prevent the circumference of the nozzle 106 being shielded by this shielding gas, and the material gas which the liquid material 111 evaporated within the vaporizer 130 adhering to the nozzle 106, and becoming a solid material and re-depositing.

[0039]As shown in drawing 8, the undiluted solution feed unit 120 is connected to such a raw material solution feed zone 102 of the liquid material feed unit 100 via the communication trunk 121 provided with MFC121a for liquid materials. What this communication trunk 121 excelled [ inner surface ] in chemical resistance, such as a pipe by which the coat was carried out with a fluoro-resin, is used. The undiluted solution feed unit 120 possesses the stowage container 122 and the pressurization source 123, and the liquid material 111 is stored inside the stowage container 122. What excelled [ stowage container / 122 ] in the chemical resistance of a glass bottle etc. is used. By supplying helium gas etc. in the stowage container 122, said pressurization source 123 pressurizes inside of the stowage container 122, and enables discharge of the liquid material 111 in the stowage container 22 with constant flow at the communication trunk 121.

[0040]Let the liquid materials 111 stored by the stowage container 122 be what is stored by the raw material solution tank 60 of drawing 6 in a 1st embodiment, and the same thing.

[0041]Under the liquid material feed unit 100, as shown in drawing 8, the vaporizer 130 of vessel shape is allocated, a point is stored in this vaporizer 130 from the center section of the liquid material feed unit 100, and the liquid material feed unit 100 and the vaporizer 130 are connected. The heater 131 for heating the inside of the vaporizer 130 is attached to the outer peripheral part of this vaporizer 130, a desired temperature is made to heat and evaporate the liquid material 111 of the mist shape sprayed from said nozzle 106 with this heater 131, and material gas is obtained. This vaporizer 130 is connected to the reactor 30 via the feed pipe 53 and the gas mixer 48.

[0042]Next, the material gas which made the liquid material 111 evaporate using the manufacturing installation of the oxide superconductivity conductor provided with material gas supply means 50' constituted as mentioned above is sent to the reaction producing chamber 35, an oxide superconductivity thin film is formed on the base material T of tape shape in this reaction producing chamber 35, and an oxide superconductivity conductor is manufactured.

[0043]Fill the liquid material 111 to the stowage container 22, and the liquid material 111 is sent in the raw material solution feed zone 102 by about 0.1-1.0 ccm of flow from the stowage

container 122 by the pressurization source 123 and MFC121a, While sending atomize gas into the atomize gas feed zone 103 by about 200-300 ccm of flow simultaneously with this, shielding gas is sent into the shielding gas feed zone 104 by about 200-300 ccm of flow. Under the present circumstances, the temperature of shielding gas is adjusted so that it may become a room temperature grade. It adjusts with the heater 131 so that the internal temperature of the vaporizer 130 may turn into the optimal temperature of the raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials.

[0044]then, the liquid material 111 is liquid, since it is promptly atomized by the atomize gas which flows from the atomize gas feed zone 103 when reaching at the tip of the raw material solution feed zone 102, blowing and coming out of the nozzle 106 after this, the ball 105 being covered, The liquid material 111 of the mist shape of constant flow is continuously supplied in the vaporizer 130. And the liquid material 111 of the mist shape supplied to the inside of the vaporizer 130 is heated with the heater 131, and it evaporates, and becomes material gas, and this material gas is further supplied to the gas diffusion portion 40 continuously via the feed pipe 53. At this time, it adjusts by said heating method so that the internal temperature of the feed pipe 53 may turn into the optimal temperature of the raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials. At this time, operation which supplies oxygen gas from the oxygen gas supply source 54, and mixes material gas and oxygen gas by the gas mixer 48 is also performed.

[0045]Henceforth, the oxide superconductivity conductor in CVD reactor 30 is manufactured like a 1st embodiment.

[0046]In this embodiment, since it has the liquid material feed unit 100 of the above-mentioned composition, If atomize gas is sent into the atomize gas feed zone 103 with constant flow while sending in the liquid material 111 with constant flow in the raw material solution feed zone 102, the liquid material 111 is liquid, since it is promptly atomized by the atomize gas which flows from the atomize gas feed zone 103 when reaching at the tip of the raw material solution feed zone 102, blowing and coming out of the nozzle 106, the ball 105 being covered, The liquid material 111 of a constant rate of mist shape can be continuously supplied in the vaporizer 130. Although the inside of the vaporizer 130 is decompressed by the number Torr - about 10 Torr of numbers, it is liquid -- since filler gas is supplied to the ball 105 from the branch pipe 105a, it is this liquid -- the pressure in the ball 105 is maintained at the state almost near atmospheric pressure, and the liquid material 111 is liquid -- it can prevent evaporating within the ball 105 and the capillary tube 102a. Since the circumference of the nozzle 106 is shielded by said shielding gas, it can prevent material gas adhering to the nozzle 106 within the vaporizer 130, and becoming the liquid material 111 and depositing.

[0047]therefore, since according to the manufacturing installation of the oxide superconductivity conductor of this embodiment the same effect as a 1st embodiment is presented, it is stabilized continuously and the liquid material 111 of a constant rate of mist shape can be supplied in the vaporizer 130, A fixed quantity can be continuously supplied to the reaction producing chamber 35, it becomes difficult to change the pressure and temperature of the reaction producing chamber 35, and the material gas which this liquid material 111 evaporated can also form the good oxide superconductivity thin film whose membranous quality and superconducting property were stable to the length direction of the base material T of tape shape. Since the liquid material 111 supplied in the vaporizer 130 is a thing of mist shape according to said manufacturing installation and vaporizing efficiency improves, the speed of supply of the liquid material 111 can be further made quick, and there is an advantage that film formation efficiency



improves.

[0048] Hereafter, the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor and a 3rd embodiment of a manufacturing method concerning this invention are described based on Drawings.

[0049] A different place from a 1st embodiment shown in drawing 1 thru/or drawing 7 in this embodiment shown in drawing 9. In material gas supply means 50", the raw material solution feed unit 230, Except that the branch pipe 105a, MFC(flow regulator) 105c for filler gas, and the filler gas supply source 105b are not connected in the liquid material feed unit 100 in a 2nd embodiment shown in drawing 8, it is the point that had the same composition as abbreviation and the raw material solution vaporizer 250 was formed.

[0050] If atomize gas is sent into the atomize gas feed zone 103 with constant flow in the raw material solution feed unit 230 of said composition while sending in the raw material solution 111 with constant flow in the raw material solution feed zone 102, the raw material solution 111 is liquid, although it reaches at the tip of the raw material solution feed zone 102, the ball 105 being covered, Since atomize gas flows from the tip of the atomize gas feed zone 103 of the outside at this tip, When blowing and coming out of the diffuser 237a of the nozzle 106, the raw material solution 111 can be promptly atomized by said atomize gas, and can supply continuously the raw material of a constant rate of mist shape in the carburetor body 251 of the raw material solution vaporizer 250. If shielding gas is sent into the shielding gas feed zone 104 with constant flow with this, Since the atomize gas feed zone 103 and the raw material solution feed zone 102 are cooled, the raw material solution 111 which flows through the inside of this raw material solution feed zone 102 is also cooled, and this raw material solution 111 can be prevented now from evaporating on the way. Since it is the outside of the nozzle 106 and shielding gas flows from the tip of the upper shielding gas feed zone 104 further again, It can prevent now the circumference of the nozzle 106 being shielded by this shielding gas, and the material gas which the raw material solution 111 evaporated within the raw material solution vaporizer for CVD adhering to the nozzle 106, and becoming a solid material and re-depositing.

[0051] The undiluted solution feed unit 120 is connected to such a raw material solution feed zone 102 of the raw material solution feed unit 230. On the other hand, the raw material solution vaporizer 250 is allocated under the raw material solution feed unit 230. This raw material solution vaporizer 250 is \*\*\*\*\* about the carburetor body 251 of vessel shape, as shown in drawing 9. The mounting port 252 is formed in the upper part of this carburetor body 251, It applies to the nozzle 106 of a point from a center section of this mounting port 252 to the raw material solution feed unit 230, is stored in the carburetor body 251, and the raw material solution 111 of mist shape is sprayed in the carburetor body 251 from the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230.

[0052] As shown in drawing 9, the heater 253 is attached to the exterior of this carburetor body 251 as the first heating method for heating an inside of the carburetor body 251. The second heating method 254 is allocated in the center of the carburetor body 251 ahead [ of the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230 allocated in the carburetor body 251 ]. The second heating method 254 is for making the raw material solution 111 of mist shape sprayed from the diffuser 237a evaporate, Consist of an aggregate of the lump 254a of a large number with large calorific capacity, and as the construction material, Although it is inertness, and stable metal, Ceramics Sub-Division, etc. are moreover used to oxidation or heat to the raw material solution 111, for example, a stainless steel ball, the Hastelloy ball, Ag ball, Au ball, and an alumina ball can be used, it is preferred to use a stainless steel ball from a point of low cost also

in this. not being limited especially as the lump's 254a form -- except for spherical -- square block like shape, a column, and a gimlet -- it may be \*\* etc. When spherical, let the lump's 254a size be a diameter of about 1-5 mm.

[0053] Since calorific capacity is large, if inside of the carburetor body 251 is heated with the above-mentioned heater 253 by constant temperature beyond evaporation temperature of the raw material solution 111, this second heating method 254, Since this second heating method 254 is also heated by constant temperature beyond evaporation temperature of the raw material solution 111, If the raw material solution 111 of mist shape is sprayed from the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230, the raw material solution 111 of mist shape will contact the second heating method 253, and will evaporate promptly, and material gas will be obtained. If such second heating method 254 is not allocated in the carburetor body 51, When a speed of supply of the raw material solution 111 of mist shape supplied in the carburetor body 251 is made quick, it is difficult it not only to be not much unable to raise vaporizing efficiency, but to be unable to make the raw material solution 111 fully evaporate, but to form a good oxide superconductivity thin film over a long time.

[0054] The lump 254a of said large number is accommodated in the saucer 255. In order for material gas with which the raw material solution 111 was obtained by contacting the lump 254a of these large number to penetrate this saucer 255 and to enable it to supply CVD reactor 30 efficiently, it is preferred that it is mesh shape. As construction material of this saucer 2255, to the raw material solution 111, it is inertness and, moreover, stable metal is used to oxidation or heat.

[0055] As shown in drawing 9, the covering 256 which prevents material gas from reaching the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230 allocated in the carburetor body 251 is formed in the mounting port 252 of the carburetor body 251. This covering 256 is a tubular thing with the point which spreads in the method of outside, and encloses the circumference of the center section and the point of the raw material solution feed unit 230 allocated in the carburetor body 251. As construction material of this covering 256, to the raw material solution 111, it is inertness and, moreover, stable metal is used to oxidation or heat. By this embodiment, since the output port which takes out material gas from the carburetor body 251 to CVD reactor 30 is small, within the carburetor body 251, it is thought that circular vortexes, such as material gas as shown by the arrow of drawing 9, are formed, but. If the above carver 256 is not formed, the circular vortex of material gas adheres to the diffuser 237a, it becomes a solid material and there is a possibility of re-depositing. Such a raw material solution vaporizer 250 is connected to CVD reactor 30 via the feed pipe 257. As shown in drawing 9, the heater 257a for preventing it from material gas serving as the raw material solution 111, and depositing is formed in the circumference of this duct 257. In the middle of the feed pipe 257, while multipoint connection of the oxygen gas supply source 54 is carried out and it supplies oxygen gas in the feed pipe 257, the gas mixer 48 is connected to a portion, and it is constituted so that material gas and oxygen gas can be mixed.

[0056] The material gas which made the raw material solution 111 evaporate using the manufacturing installation of the oxide superconductivity conductor provided with the raw material solution vaporizer 250 constituted like this embodiment is sent to the reaction producing chamber 35. In the reaction producing chamber 35, an oxide superconductivity thin film is formed on the base material T of tape shape like a 1st embodiment, and an oxide superconductivity conductor is manufactured.

[0057] The raw material solution 111 is sent in the raw material solution feed zone 102 by about

0.1-1.0 ccm of flow from the stowage container 122 by the pressurization source 123 and MFC121a, While sending atomize gas into the atomize gas feed zone 103 by about 200-300 ccm of flow simultaneously with this, shielding gas is sent into the shielding gas feed zone 104 by the flow of about 200-300 cc. Under the present circumstances, the temperature of shielding gas is adjusted so that it may become a room temperature grade. By adjusting with the heater 253 so that the internal temperature of the carburetor body 251 of the raw material solution vaporizer 250 may turn into constant temperature of about 200-300 \*\* suitable for evaporation of the raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials within the limits, The second heating method 54 is also heated to the constant temperature of about 200-300 \*\* suitable for evaporation of a raw material with the highest evaporation temperature within the limits.

[0058]then, the raw material solution 111 is liquid -- it reaching at the tip of the raw material solution feed zone 102, and, the ball 105 being covered, Then, since it is promptly atomized by the atomize gas which flows from the atomize gas feed zone 103 when blowing and coming out of the diffuser 237a, the raw material solution 111 of the mist shape of constant flow is continuously supplied in the carburetor body 251. And the raw material solution 111 of the mist shape sprayed in the carburetor body 251 from the diffuser 237a contacts the second heating method 254, and is evaporated promptly, and material gas is obtained. Furthermore, this material gas is continuously supplied to the gas diffusion portion 40 via the feed pipe 257. At this time. While adjusting with the heater 257a so that the internal temperature of the feed pipe 257 may turn into the optimal temperature of the raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials, the gas mixer 48 is adjusted with the \*\*\*\* heater 48b so that it may become the optimal temperature of the raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials similarly. Operation which supplies oxygen gas from the oxygen gas supply source 54, and mixes material gas and oxygen gas by the gas mixer 48 is also performed.

[0059]Next, material gas can be made to be able to react by the upper surface side of the heated base material T of tape shape like a 1st embodiment, and an oxide superconductivity thin film can be made to generate. By carrying out predetermined time continuation and performing the above membrane formation operation, the oxide superconductivity conductor T1 provided with the oxide superconductivity thin film where the membranous quality of desired thickness was stabilized on the base material T can be obtained.

[0060]In this embodiment, while doing so the same effect as a 1st embodiment, Since it has the raw material solution vaporizer (raw material vaporization means) 250 of the above-mentioned composition, By sending in in the carburetor body 251, controlling the amount of supply, the raw material solution 234 of mist shape from the diffuser 237a of the independent raw material solution feed unit (feeding means) 230. Since the raw material solution 234 can be made to evaporate one by one, the membrane formation speed control of an oxide superconductivity thin film can be easy, and can form a good oxide superconductivity thin film over a long time. If it is in the raw material solution vaporizer 250, the heater 253 for heating the inside of the carburetor body 51 is formed in the exterior of the carburetor body 251, And by having established the second heating method 254 ahead of the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230 allocated in the carburetor body 251, Since this second heating method 254 can also be heated to the constant temperature beyond the evaporation temperature of the raw material solution 111 if the inside of the carburetor body 251 heats to the constant temperature beyond the evaporation temperature of the raw material solution 111 with the heater 253, Since the raw material solution 111 of mist shape contacts the second heating method 253 and evaporates shortly after the raw material solution 111 of mist shape is sprayed from the diffuser 237a of the raw material solution

feed unit 230, Since the raw material solution 111 can be made to evaporate enough even if vaporizing efficiency improves, therefore it makes quick conventionally the speed of supply of the raw material solution 111, the film formation efficiency of an oxide superconductivity thin film can be raised. If it is in this raw material solution vaporizer 250, Since the raw material solution 111 can be made to evaporate enough as mentioned above if it prepares for the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor, Since material gas can also be continuously supplied to the reaction producing chamber 35 in fixed quantity by supplying continuously the raw material solution 111 of a constant rate of mist shape in the carburetor body 251, It becomes difficult to change conditions, such as reaction pressure of the reaction producing chamber 35, and temperature, and the good oxide superconductivity thin film whose membranous quality and superconducting property were stable to the length direction of the base material T of tape shape can be formed. If it is in this raw material solution vaporizer 250, By having formed the covering 256 in the mounting port 252 of the carburetor body 251, Material gas can be prevented from reaching the diffuser 237a of the raw material solution feed unit 230, Therefore, it can adhere to the nozzle 237, and the circular vortex of material gas serves as a solid material, and cannot re-deposit, a \*\*\*\* ball etc. can be prevented from being generated in the diffuser 237a, and continuation vacuum evaporation is possible over a long time. By having used the raw material solution feed unit 230 of the above-mentioned composition as a raw material solution means to supply a raw material solution in the carburetor body 251, It is possible to send in the raw material solution 111 of mist shape in the carburetor body 251, controlling the amount of supply, and the raw material solution 234 of a constant rate of mist shape can be supplied continuously.

[0061] Hereafter, the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor and a 4th embodiment of a manufacturing method concerning this invention are described based on Drawings.

[0062] In this embodiment shown in drawing 10, a different place from a 1st embodiment shown in drawing 1 thru/or drawing 7 is the point that the reactor 30 was made into the cube shape instead of a cartridge, and the shower nozzle 45a was formed in the gas diffusion portion 40, in CVD reactor 30.

[0063] As shown in drawing 10, the breadth-like truncated pyramid type gas diffusion portion 40 is attached to the ceiling part of the reaction producing chamber 35 at last like a 1st embodiment. As shown in drawing 10, the gas diffusion portion 40 The trapezoid type side attachment walls 41 and 41, The gas diffusion member 45 which consists of the front wall 42 and the rear surface wall 43, and the ceiling wall 44 is constituted as a subject, and the tabular shower nozzle 45a which has at least two or more material gas rocket-engine-jets 45b-- further, and the feed pipe 53 connected to the ceiling wall 44 are provided, and it is constituted. The bottom of the gas diffusion member 45 is used as the opening 46 of long and slender rectangular form, and the gas diffusion member 45 is opened for free passage by the reaction producing chamber 35 via this opening 46 again. In drawing 10 the shower nozzle 45a, Much material gas rocket engine jets 45b are established in a board, four neighborhoods, and the side attachment walls 41 and 41, the front walls 42 and the rear surface walls 43 of the shower nozzle 45a contact, and it is being fixed to the arbitrary positions [ it results in the reaction producing chamber 35 from the ceiling wall 44 of the gas diffusion member 45 ] of a between. If the shower nozzle 45a has the two or more material gas rocket engine jets 45b, it will not be restricted to an above-mentioned thing. For example, it may be the engaging member which opened the fixed interval and finished setting up many wire rods in all directions.

[0064]Next, when forming a thin film on the base material T of tape shape using CVD reactor 30 of this embodiment, in material gas supply means 50 grade, it operates like a 1st embodiment. In the inside of CVD reactor 30, being spread in accordance with the ceiling wall 44, the front wall 42, and the rear surface wall 43 of the gas diffusion portion 40, the material gas which appeared from the outlet part of the feed pipe 53 in the gas diffusion portion 40 moves to the reaction producing chamber 35 side, and reaches the shower nozzle 45a. Since the shower nozzle 45a is being fixed as mentioned above in contact with the side attachment walls 41 and 41, the front wall 42, and the rear surface wall 43 in the arbitrary positions [ it results / from the ceiling wall 44 / in the reaction producing chamber 35 ] of a between, The material gas which has moved from the feed pipe 53 passes through much material gas rocket engine jets 45b provided all over the shower nozzle 45a. At this time, since it goes across material gas all over the shower nozzle 45a and it is diffused compulsorily, compared with the case of an one-point concentration type slit nozzle, material gas diffuses it uniformly over the wide range. The material gas which passed the shower nozzle 45a, By passing along the inside of the reaction producing chamber 35, being further spread in accordance with the front wall 42 and the rear surface wall 43 of the gas diffusion portion 40, moving so that the base material 35 may subsequently be crossed up and down, and making it move so that it may be drawn in the gas exhaust holes 70a and 70a, Material gas is made to react by the upper surface side of the heated base material T of tape shape, and a resultant is made to deposit.

[0065]In CVD reactor 30 of this embodiment, While doing so the same effect as a 1st embodiment, material gas is uniformly spread over the wide range in the reaction producing chamber 35 by the shower nozzle 45a provided in the gas diffusion portion 40, Since this diffused material gas reacts by the upper surface side of the base material T of tape shape and a resultant accumulates, the thin film which has uniform thickness and presentation to the cross direction of the base material T of tape shape can be made to form. In order that material gas may be uniformly spread over the wide range in the reaction producing chamber 35 and may react in the total range by the side of the upper surface of the base material T of the tape shape in the reaction producing chamber 35, Since a thin film can make it generate over the wide range and the reaction efficiency of material gas becomes high, the generation rate of a thin film can be raised.

[0066]Hereafter, the manufacturing installation of an oxide superconductivity conductor and a 5th embodiment of a manufacturing method concerning this invention are described based on Drawings.

[0067]In this embodiment shown in drawing 11 thru/or drawing 12, a different place from a 4th embodiment shown in drawing 10 is the point of having the homoiothermal mechanism 90 for heating the shower nozzle 45a to the gas diffusion portion 40 of CVD reactor 30, and maintaining at a predetermined temperature at it.

[0068]The homoiothermal mechanism 90 shown in drawing 11 and drawing 12 circulates the heated liquefied medium near the shower nozzle 45a, The heating circulation equipment 91 which makes the shower nozzle 45a conduct the heat of a medium, heats the shower nozzle 45a to a predetermined temperature, heats a medium, and is circulated, The feed pipe 92 which sends the heated medium near the shower nozzle 45a, and the heat exchanger 94 which makes the heat of the medium sent to the shower nozzle 45a from the feed pipe 92 in contact with the upper surface of the shower nozzle 45a conduct, and heats the shower nozzle 45a, It comprises the return pipe 93 which sends the medium which passed the heat exchanger 94 to the heating circulation equipment 91. The material gas pass hole 94a is established in the heat exchanger 94.

This material gas pass hole 94a is formed so that it may be open for free passage with each material gas rocket-engine-jets 45b-- of the shower nozzle 45a, and the material gas supplied from the feed pipe 53 passes the heat exchanger 94 and the shower nozzle 45a, and can supply it now to the reaction producing chamber 35.

[0069]If a medium is a liquid or a gas, it may be what kind of thing, for example, a silicone oil, water (a steam is included), etc. will be applied. Here, temperature of the shower nozzle 45a heated by the homoiothermal mechanism 90 is set to temperature and an equivalent grade which turn into the optimal temperature of a raw material with the highest evaporation temperature of said raw materials, or less than it.

[0070]Since the shower nozzle 45a is heated to a predetermined temperature by the homoiothermal mechanism 90 according to above-mentioned CVD reactor 30, In material gas rocket-engine-jets 45b--, material gas reacts, and does not deposit, and they are the material gas rocket engine jets 45b. -- Since blinding is prevented, it turns to the reaction producing chamber 35, and it is stabilized and material gas can be supplied. As long as the homoiothermal mechanism 90 is not restricted to an above-mentioned thing and can heat the shower nozzle 45a, it may be what kind of means, for example, it may be a means by Joule heat which replaces with heating by a medium and is produced by resistor by sending current.

[0071]

[Working example]Hereafter, although working example and a comparative example explain this invention concretely, this invention is not limited only to these working example.

(phen)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  -- a Ba-bis-2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptanedione bis-1,10-phenanthroline (Ba(thd)  $_{22}$ ), Y(thd)  $_2$ , and Cu(thd)  $_2$  were used as a raw material solution for CVD, in order to form an oxide superconductivity thin film of a Y system known for a presentation. These each was mixed by a mole ratio of Y:Ba:Cu=1.0:1.9:2.7, and what was added so that it might become 3.0weight % into a solvent of a tetrahydrofuran (THF) was used as a raw material solution.

[0072]Hastelloy C276 (it is a trade name of the U.S. and Haynes Stellite Co. and) whose base material tape is one sort of a Ni alloy 14.5 to 16.5% of Cr, 15.0 to 17.0% of Mo, and less than Co2.5%. W3.0-4.5% and 4.0 to 7.0% of Fe C 0.02% or less, and less than Mn1.0%. Mirror surface finish of the Hastelloy tape (100 mm in length, 10 mm in width, and 0.2 mm in thickness) which consists of a presentation of remainder nickel is carried out, What formed the 0.5-micrometer-thick YSZ ( $Y_2O_3$  stabilized zirconia) in-plane orientation interlayer by ion beam assistant sputtering process was used for the upper surface of this Hastelloy tape.

[0073]Next, the equipment built into the manufacturing installation of the oxides superconductors which indicate to drawing 1 that the CVD unit A, B, and C has the reaction producing chamber 35 of a three-stage in CVD reactor 30 made from quartz of the structure shown in drawing 2 - drawing 7 is used, It controls independently to become fixed with an oxygen density metering device about the oxygen tension in the reaction producing chamber 35 by the following conditions. Continuation vacuum evaporation is performed by adjusting each valve 70d and controlling the flowing state of the material gas to the length direction and the cross direction of base material tape T under movement for the base material transportation area R, while exhausting the gas in the reactor 31 from the exhaust port 70c of the flueing mechanism 80, using an ion beam assistant sputtering method -- a YSZ in-plane orientation interlayer top --  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  with a 30-cm width [ in length ] of 1 cm -- the oxide superconductivity thin film of the presentation was formed.

Temperature [ of a gas vaporizer ]; Speed-of-supply [ of a 230 \*\* raw material solution ]; By 0.2-ml/, movement speed [ of a base material tape in a CVD reactor ]; 1-m [ / ] hour base

material tape cooking temperature; -- pressure [ in the 800 \*\* reactor 31 ]; -- gaseous oxygen flow rate; 45 from 5 Torr oxygen gas supply source - 55 cm CVD unit A oxygen tension; -- 1.5 Torr CVD unit B oxygen tension; -- 1.6 Torr CVD unit C oxygen tension; -- 1.7 Torr [0074] (Comparative example 1) On the same conditions as working example, only oxygen tension was set as the following conditions and same oxide superconductivity conductor thin film was formed.

CVD unit A oxygen tension; -- 1.5 Torr CVD unit B oxygen tension; -- 1.5 Torr CVD unit C oxygen tension; -- 1.5 Torr [0075] (Comparative example 2) Oxygen tension was set as the following conditions like the comparative example 1, and an oxide superconductivity conductor thin film was formed only using one step of reaction producing chambers 35.

CVD unit oxygen tension; 1.5 Torr [0076] (Comparative example 3) It was set as the same conditions as working example, and an oxide superconductivity conductor thin film was formed using equipment which does not form the gas mixer 48 in CVD reactor 30 made from quartz of structure shown in drawing 2 - drawing 7.

[0077] (Comparative example 4) It was set as the same conditions as working example, and the oxide superconductivity conductor thin film was formed using the equipment which does not operate the blocking gas feeding means 38B in CVD reactor 30 made from quartz of the structure shown in drawing 2 - drawing 7.

[0078] In the oxide superconductivity conductor obtained in above-mentioned working example, and the oxide superconductivity conductor obtained by the comparative example 1 thru/or the comparative example 4, Sputtering formation of the 10-micrometer-thick Ag stabilization layer was carried out on the surface which laminated the oxide superconductivity thin film, the electrode of Ag was formed in the surface of this Ag stabilization layer, after Ag coating, in pure oxygen atmosphere, heat treatment was performed at 500 \*\* for 2 hours, it was considered as measurement documentation, and the measurement experiment was conducted on condition of the following.

external magnetic field: -- 0 T temperature: -- 77 K [0079] The result of having measured the thickness and the critical current value of the oxide superconductivity thin film of oxides superconductors which were acquired by working example and the comparative example 1 thru/or the comparative example 4 is shown below.

Thickness (micrometer)  $I_c$  (A)  $J_c$  (A/cm<sup>2</sup>)

working example 1.8 33  $1.8 \times 10^5$  comparative example 1 1.8 16.5  $9.2 \times 10^4$  comparative example 2 0.6 11  $1.8 \times 10^5$  comparative example 3 1.6 20  $1.3 \times 10^5$  comparative example 4 1.6 18  $1.1 \times 10^5$  -- here --  $I_c$  -- a critical current value.  $J_c$  is critical current density.

[0080] Compared with the case where it forms by one reaction producing chamber, one 3 times the critical current value [ 3 times as much thickness and ]  $I_c$  of this was obtained from the above-mentioned result by controlling independently the oxygen tension inside three reaction producing chambers, and going up oxygen tension to a three-stage. On the other hand, when the oxygen tension inside three reaction producing chambers was set up equally, although 3 times as much thickness was obtained compared with the case where it forms by one reaction producing chamber, it stopped at obtaining one about 1.5 times the critical current value  $I_c$  of this. When material gas and oxygen gas were mixed by a gas mixer and a reaction producing chamber was supplied, compared with the case where there is no gas mixer, it turned out that it becomes one 1.1 times the thickness of this, and  $J_c$  1.4 time. When blocking gas was supplied to a boundary room by a blocking gas feeding means and the gas condition of each reaction producing chamber was strictly changed into an independent state, compared with the case where there is no

blocking gas, it turned out that it becomes one 1.5 times the thickness of this, and  $J_c$  1.6 time. [0081] From the above thing, n steps of two or more reaction producing chambers can be provided in series (n is a natural number), and the formation speed of n times as many oxide superconductivity thin films and the thickness of n times as many oxide superconductivity thin films can be obtained by performing a CVD reaction continuously compared with the time of manufacture of only one reaction producing chamber. By what an improvement of the supply state of reactant gas is aimed at by a gas mixer, and the exhaust port of a boundary room lower part performs the exhaust gas of a reaction producing chamber and a boundary room for. Since a CVD reaction can be performed controlling independently the state of gas, such as material gas in a reaction producing chamber, and oxygen gas, It turns out that an oxide superconductivity thin film with uniform distribution and presentation of tape shape of base material thickness can be formed, and the oxides superconductors which were excellent in superconducting property, such as critical current density, can be manufactured efficiently.

[0082]

[Effect of the Invention] According to the manufacturing installation and manufacturing method of an oxide superconductivity conductor of this invention, the following effects are done so.

- (1) Improvement in the formation speed of an oxide superconductivity thin film and improvement in the thickness of the oxide superconductivity thin film formed can be aimed at by putting two or more reaction producing chambers in order in series, and making independently controllable gas conditions, such as material gas concentration in each reaction producing chamber, and oxygen tension.
- (2) An improvement of the supply state of reactant gas can be aimed at by supplying blocking gas to improving the mixed state of material gas and oxygen gas, and a boundary room, and eliminating interference of the gaseous state between nuclear reaction generating chambers by a gas mixer.
- (3) By improvement of the supply state of the above-mentioned reactant gas, an oxide superconductivity thin film with uniform distribution and presentation of thickness can be formed.
- (4) By the above, the oxides superconductors which were excellent in superconducting property can be manufactured efficiently.

---

[Translation done.]